

**BINÄRE ISOTONE OSMOSE UND SUPERPOSITION  
DER STRÖME AN BIOLOGISCHEN MEMBRANEN**

Apostolos Papamattheou

1977





Digitized by the Internet Archive  
in 2026



BINÄRE ISOTONE OSMOSE UND SUPERPOSITION DER STRÖME  
AN BIOLOGISCHEN MEMBRANEN

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
des  
Fachbereichs Chemie und Pharmazie  
der  
Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt von  
Apostolos Papamattheou  
aus  
Mesoropi/Kawala/Griechenland  
1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Dickel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.1977

Meinen Eltern



Meinem verehrten Lehrer,  
Herrn Professor Dr. Gerhard Dickel,  
danke ich herzlich für die Überlassung des Themas  
und die wertvollen Ratschläge und Anregungen zu  
seiner Bearbeitung.

Den Vorständen des Instituts für Physikalische  
Chemie der Universität München,  
Herrn Professor Dr. Gerhard Ertl  
und Herrn Professor Dr. Jürgen Voitländer,  
bin ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes  
und für die materielle Unterstützung durch das  
Institut und die Universität München zu Dank  
verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für  
die Gewährung einer Sachbeihilfe.



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                | Seite |
|----------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung                                                  | 1     |
| 2. Problemstellung                                             | 4     |
| 3. Theorie                                                     | 5     |
| 3.1 Allgemeines                                                | 5     |
| 3.2 Das Transportmodell                                        | 6     |
| 3.3 Das Prinzip von Braun-Le Chatelier                         | 8     |
| 3.4 Die Variationsrechnung                                     | 9     |
| 3.4.1 Variation des Lagrange-Differentials                     | 10    |
| 3.4.2 Transformation von Routh                                 | 11    |
| 3.4.3 Das D'Alembert'sche Prinzip der virtuellen<br>Verrückung | 11    |
| 3.4.4 Hilbert'sches Unabhängigkeitsintegral                    | 12    |
| 3.4.5 Kanonische Größen                                        | 13    |
| 3.4.6 Aktions- und Zwangskräfte                                | 14    |
| 3.4.7 Freie Extremale und Kräftebedingung                      | 15    |
| 3.4.8 Entartete Systeme                                        | 16    |
| 3.4.9 Extremale bei Zwangssystemen                             | 19    |
| 3.4.10 Das Stromschema                                         | 22    |
| 4. Phänomenologisches                                          | 25    |
| 4.1 Allgemeines                                                | 25    |
| 4.2 Biologische Membranen                                      | 25    |
| 4.2.1 Membrangleichgewichte                                    | 26    |
| 4.2.2 Das Gleichgewicht an der Grenzfläche<br>Membran/ Lösung  | 28    |
| 5. Versuche                                                    | 31    |

|       |                                                   |     |
|-------|---------------------------------------------------|-----|
| 5.1   | Die osmotische Zelle                              | 31  |
| 5.2   | Präparation der Membranen                         | 35  |
| 5.3   | Die Lösungen                                      | 36  |
| 5.4   | Durchführung der Messungen                        | 47  |
| 6.    | Die Ergebnisse                                    | 49  |
| 6.1   | Die binäre isotone Osmose                         | 49  |
| 6.1.1 | Der Wasserstrom                                   | 49  |
| 6.1.2 | Die Permeation                                    | 52  |
| 6.1.3 | Der Kompensationsdruck                            | 54  |
| 6.1.4 | Der Ionenstrom                                    | 76  |
| 6.2   | Die nichtisotone Osmose                           | 94  |
| 6.2.1 | Der Wasserstrom                                   | 94  |
| 6.2.2 | Der Ionenstrom                                    | 96  |
| 6.2.3 | Permeation und Kompensationsdruck                 | 97  |
| 6.3   | Superposition der Ströme                          | 122 |
| 6.4   | Die Fehlerrechnung                                | 125 |
| 6.4.1 | Die Lösungen                                      | 125 |
| 6.4.2 | Der Wasserstrom                                   | 126 |
| 6.4.3 | Der Ionenstrom                                    | 126 |
| 6.4.4 | Permeation und Reibungskoeffizient<br>des Wassers | 127 |
| 7.    | Diskussion                                        | 123 |
| 8.    | Zusammenfassung                                   | 136 |
| 9.    | Literaturverzeichnis                              | 135 |

## 1. Einleitung

Als in den vierziger Jahren auf der Basis der Onsager'schen Reziprozitätsbeziehungen ( Lit. 1 ) die Theorie der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse entwickelt wurde, ging man dazu über, die dort entwickelten Vorstellungen auch zur Erklärung von Membranprozessen heranzuziehen ( Lit. 2,3 ) .

Bei dieser Methode geht man von der Superposition der Ströme aus und macht den linearen Ansatz

$$J_i = \sum_{k=1}^N L_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

wobei die unbekannten Ströme  $J_i$  lineare Funktionen der frei verfügbaren Kräfte  $X_k$  sind und  $L_{ik}$  Koeffizienten, welche der Onsager'schen-Relation  $L_{ik} = L_{ki}$  (2) gehorchen.

Die Kräfte  $X_k$  stellen damit die unabhängigen Variablen, die Ströme  $J_i$  die abhängigen Variablen dar.

Neben den frei verfügbaren Kräften  $X_k$  treten aber in vielen Fällen noch Zwangskräfte bzw. Reaktionskräfte auf.

So stellt z.B. die Bindung des Festions an die Matrix eine Zwangskraft und das Nernst'sche Diffusionspotential eine Reaktionskraft dar, über die nicht frei verfügt werden kann. Die letzteren Kräfte müssen in besonderer Weise berücksichtigt werden. Darauf hat Gyarmati ( Lit. 4 ) hingewiesen und gezeigt, daß die Onsager-Relation in Anwesenheit von Zwangskräften und Reaktionskräften nicht gültig sein braucht.

Franko ( Lit. 5 ) hat den Fall der binären isotonen Osmose

untersucht, wo zwei Ströme  $J_1$  und  $J_2$  in entgegengesetzter Richtung durch die Membran fließen. Hier läßt sich nun überprüfen, ob eine Superposition der Ströme erfüllt ist.

Dazu zerlegt man das binäre isotone System in zwei monäre Systeme und mißt von neuem die Ströme. Man stellt dabei fest, wie die Experimente von Bälz ( Lit. 6 ) zeigen, daß nun Ionenströme auftreten, die um eine Zehnerpotenz kleiner sind als die entsprechenden Ionenströme, die bei der binären isotonen Osmose gemessen wurden. Es findet also keine Superposition statt, weder bei den Ionenströmen noch bei den Wasserströmen, wie es die Theorie der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse erwarten läßt.

Dieses Phänomen ist jedoch einfach zu erklären.

Der Fall der nichtisotonen Osmose ist vorhanden, wenn man z.B. LiCl auf die einen Seite einer Membran bringt und auf die anderen Wasser.

Eine Kationenaustauschermembran ist für das Kation ( $\text{Li}^+$ ) unbeschränkt, für das Anion ( $\text{Cl}^-$ ) aber nur im beschränkten Umfang, nach Maßgabe des Donnan-Gleichgewichts durchlässig.

Für die Anionen liegt also eine Sperrwirkung vor, die aufgrund des Donnan-Gleichgewichts auf die Festionen zurückzuführen ist. Wegen der Elektroneutralitätsbedingung, kann aber im Falle der monären nichtisotonen Osmose nur dann ein  $\text{Li}^+$ -Strom fließen, wenn auch zur gleichen Zeit ein gleichgroßer  $\text{Cl}^-$  Strom fließt. Der Fall der binären isotonen Osmose liegt vor, wenn man z.B. eine HCl-Lösung auf die eine Seite einer Membran bringt und auf die andere eine isotone LiCl-Lösung.

In diesem Fall fließen zwei äquivalente Ionenströme  $J_{\text{H}^+}$  und  $J_{\text{Cl}^-}$

in entgegengesetzter Richtung, sodaß die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt ist, auch wenn keine  $\text{Cl}^-$ -Ionen im Austauscher vorhanden sind. Im Fall der binären isotonen Osmose handelt es sich also um eine Austauschdiffusion, die von den Festionen geregelt wird.

Wir stellen also fest, daß sowohl bei der nichtisotonen als auch bei der isotonen Osmose das Verhalten der Ströme von den Festionen beeinflusst wird. Letztere sind aber durch ihre Bindung an die Matrix einer Zwangsbedingung unterworfen.

## 2. Problemstellung

Anhand der vorangegangenen Überlegungen stellt sich nun die Frage, ob beim Transport durch Membranen die Superposition der Ströme allgemein auszuschließen ist.

Dies muß natürlich experimentell entschieden werden.

Aus der Überlegung heraus, daß die Festionen für die Nichterfüllung der Superposition der Ströme verantwortlich sind, stellt sich nun die Frage, ob auch an Membranen ohne Festionen ein ähnliches Verhalten der Ströme zu erwarten ist.

Bei unseren Versuchen haben wir uns an den bereits mit künstlichen Membranen durchgeführten Arbeiten orientiert ( Lit.5,6,7). Hierbei benutzten wir eine Schweinsblasenmembran, da sie keine Festionen hat, jedoch ein auffälliges anomales osmotisches Verhalten zeigt, das bereits Lanzing ( Lit.8 ) bei der Untersuchung des Systems Salicylsäure/ Schweinsblasenmembran/ Wasser beobachten konnte.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Salicylsäure verwendeten wir in unseren Versuchen Lösungen ihrer Alkalisalze, um einen größeren Konzentrationsbereich zu erfassen.

### 3. Die Theorie

#### 3.1 Allgemeines

Es fehlt zwar nicht an Theorien über die Osmose, wir vermissen jedoch eine solche, die mit unseren experimentellen Ergebnissen in Einklang steht.

Eine Anzahl von Theorien basiert auf der Anwendung der Theorie der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Im Fall der binären isotonen Osmose sind die Ströme  $J_1 = -J_2$  und  $J_L$  die abhängigen Variablen, d.h. also, es müssen zwei unabhängige freiwählbare Kräfte  $X_k$  existieren. Beim Betrachten der Gibbs-Duhem-Gleichung gibt es bei der isotonen Osmose nur eine freiwählbare Kraft  $X_k = \text{grad} \mu_1$ . Wir sind überzeugt, daß als zweite Kraft ein elektrisches Potential gewählt werden kann, welches schon von Graham ( Lit.9 ) vermutet wurde.

Da das Wasser keine elektrische Ladung besitzt, muß man annehmen, daß das elektrische Feld nicht die unmittelbare Ursache des Wassertransports ist. Wir gehen dabei von der Vorstellung aus, daß die unmittelbare Ursache, d.h. also die "Primärkraft" der Osmose, anderer Natur ist, und daß man diese Primärkraft aufgrund bestimmter Bedingungen durch ein elektrisches Feld ausdrücken kann.

Um diese Primärkraft zu finden, müssen wir den Transportmechanismus in einer Membran näher beschreiben.

### 3.2 Das Transportmodell

Bei früheren Arbeiten ( Lit.5,6,7 ) wurde in unserem Institut folgendes Transportmodell entwickelt:

Man stellt die Membran durch ein Netzwerk dar, an welchem die Festionen fixiert sind. Die beiden bei der binären isotonen Osmose in Betracht gezogenen Ionensorten ( Gegenionen ) denken wir uns an zwei verschiedenen Ketten befestigt. Indem wir diese in entgegengesetzten Richtungen bewegen, können wir uns die Ionenströme erzeugt denken.

Die ganze Anordnung denken wir uns in der in Abb.1 dargestellten Weise in einen Wasserbehälter gesetzt.

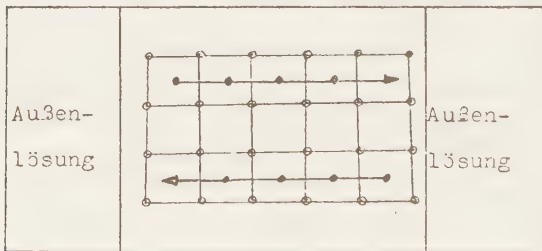


Abb.1. Transportmodell

Die Berechnung der Transportarbeit geschieht folgendermaßen:

Um  $dn_i$  Mole der Teilchensorte  $i$  mit einer Geschwindigkeit  $v_i$  relativ zur Membran durch das Lösungsmittel zu bewegen, muß die Reibungskraft  $dK_i = R_i (v_i - v_L) dn_i$  (3.1)

überwunden werden, wenn das Lösungsmittel gegenüber der Membran selbst eine Geschwindigkeit  $v_L$  aufweist.

Die Anzahl  $dn_i$  wird durch die Beziehung

$$dn_i = c_i q dx \quad (3.2)$$

gegeben, wobei  $c_i$  die Konzentration der Teilchen  $i$  bedeutet. Berücksichtigt man die Beziehung

$$c_i v_i = J_i = \frac{\dot{n}_i}{q} \quad (3.3)$$

$$\text{mit } \frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_i \quad (i = 1, 2, L) \quad (3.4),$$

so läßt sich Gleichung (3.1) auf die Form

$$dK_i = R_i \cdot \left[ \frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right] \cdot q \cdot dx \quad (3.5) \quad \text{bringen.}$$

Der zurückgelegte Weg eines Teilchens der Sorte  $i$  wird durch  $ds_i = v_i \cdot dt$  (3.6) gegeben.

Aus (3.5) und (3.6) erhält man nach Multiplikation

$$dK_i \cdot ds_i = d^2 A_i = \sum_i^{1,2} \frac{R_i}{c_i} \left[ \left( \frac{\dot{n}_i}{q} \right)^2 - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{\dot{n}_i}{q} \frac{c_i}{c_L} \right] q \cdot dx \cdot dt \quad (3.7)$$

Dies ist die notwendige Arbeit, die aufgebracht werden muß, um die Ströme  $\dot{n}_1$  und  $\dot{n}_2$  im Streifen  $dx$  und Zeitintervall  $dt$  zu erhalten.

Berücksichtigt man, daß die Aktionskraft auf das Lösungsmittel entgegengesetzt der Aktionskraft auf die Teilchen wirkt, so bekommt man den für das Lösungsmittel entsprechenden Ausdruck:

$$d^2 A_L = \sum_i^{1,2} \frac{R_i}{c_i} \left[ \left( \frac{\dot{n}_i}{q} \frac{c_i}{c_L} \right)^2 - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{\dot{n}_i}{q} \frac{c_i}{c_L} \right] q \cdot dx \cdot dt \quad (3.8)$$

Addiert man schließlich (3.7) und (3.8) so erhält man für die Gesamtarbeit:

$$d^2A = d^2A_i + d^2A_L = \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_i} \left[ \frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right]^2 \cdot c_i \cdot dx \cdot dt \quad (3.9)$$

### 3.3 . Das Prinzip von Braun Le Chatelier

In einer einfachen Weise können wir den Wasserstrom bestimmen, der beim Vorhandensein zweier konstanter Partikelströme auftritt.

In diesem Fall muß die Arbeit  $d^2A_L$ , welche als Folge der Reibung zwischen Partikeln und Lösungsmittel angenommen wird, ein Minimum werden.

Beschränkt man sich auf die spezifische Arbeitsleistung

$d^2A / q \cdot dx \cdot dt$  ( 3.10 ) und differenziert man ( 3.10 ) nach  $\dot{n}_L$ , so ergibt sich, wenn man den erhaltenen Ausdruck gleich Null setzt,

$$\dot{n}_L(\text{ extr. }) = J_L = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sum R_i J_i}{\sum R_i c_i} \cdot c_L \quad (3.11).$$

Diese Beziehung wurde bereits von Franke ( Lit. 5 ) überprüft und bestätigt.

$J_L$  stellt den Osmosestrom dar, der sich im Fall der binären isotonen Osmose aus dem Prinzip des kleinsten Zwangs ergibt.

$J_i$  gibt den Ionenstrom an, welcher der Gleichung

$$J_i = \dot{n}_i(\text{ extr. }) \quad (3.12) \quad \text{gehört.}$$

Da wir ein Skalar einem Vektor gleichgesetzt haben, müssen wir den Wert  $\dot{n}_i$  als die Divergenz einer Vektorfunktion verstehen,

woraus sich der Strom  $J_i$  ergibt.

### 3.4 Die Variationsrechnung

Während der Wasserstrom sich mittels des Prinzips der minimalen Entropieerzeugung gewinnen läßt, muß man bei der Berechnung der Ionenströme zur Variationsrechnung übergehen. Zum Transport aller Teilchen muß eine Gesamtarbeit gemäß Gleichung ( 3.9 ) aufgebracht werden.

Nach dem Prinzip von Braun- Le Chatelier weicht das Wasser dem durch die Reibung ausgeübten Zwang aus und erhält eine solche Geschwindigkeit, daß die auf die Wasserteilchen wirkende Kraft und die Arbeit  $d^2A$  einen minimalen Wert annimmt. Es muß daher die Variation  $\delta A$  verschwinden, d.h. es muß gelten:

$$\delta A = \int_0^{t_e} \int_0^{\Delta x} \sum_i^N \frac{R_i}{c_i} \left[ \frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right]^2 \cdot q \cdot dx \cdot dt = 0 \quad ( 3.13 )$$

Im Speziellfall der binären isotonen Osmose konnte Franke ( Lit. 5 ) aus ( 3.13 ) die Beziehung ( 3.11 ) herleiten. Die Methodik zur Gewinnung der Extremalen für den allgemeinen Fall wurde jedoch von Dickel, Hönig und Backhaus ( Lit. 10, 7, 11 ) ausführlich behandelt und vervollständigt. Diese Methodik soll nun in einer kurzen Zusammenfassung beschrieben werden.

### 3.4.1 Variation des Lagrange-Differentials

Das über die gesamte Membrandicke  $\Delta x$  genommene Integral wird als die Lagrange-Funktion der Teilchen bezeichnet:

$$L = \int_0^x \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_i} \left[ \frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right]^2 \cdot q \cdot dx \quad (3.14)$$

Anstelle von (3.13) muß nun gelten

$$\delta A = 0 = \int_{t_0}^{t_e} dL \cdot dt \quad (3.15)$$

Die Anwendung der Euler'schen Gleichung (Lit 12) liefert für die erste Variation den Ausdruck:

$$\delta A = \sum_i^{N,L} \left\{ \left[ \eta(t) \cdot dL_{\dot{n}_i} \right]_{t_0}^{t_e} + \int_{t_0}^{t_e} \left( dL_{\dot{n}_i} - \frac{d}{dt} dL_{\dot{n}_i} \right) \eta(t) \right\} dt = 0 \quad (3.16)$$

Diese Forderung wird erfüllt, wenn sowohl der in den eckigen Klammern stehende Divergenzausdruck als auch der Integrand verschwindet. Da wir freie Randbedingungen benötigen, also bei  $t = 0$  und  $t = t_e$  beliebige Werte der Funktionen  $\eta_i(t)$  zulassen müssen, wird die erste Forderung erfüllt, wenn

$$dL_{\dot{n}_i} = 0 \quad (3.17) \quad (i = 1, 2, \dots, N, L)$$

Die zweite Forderung, das Verschwinden des Integranden, führt beim Vorliegen zyklischer Koordinaten (Unabhängigkeit von  $n_i$ ) zu der Bedingung:

$$\frac{d}{dt} dL_{\dot{n}_i} = 0 \quad (3.18) \quad \text{oder}$$

$$dL_{\dot{n}_i} = \text{konst.} = \pi_i^0 dx \quad (3.19)$$

Wegen der Forderung (3.17) kann die Konstante  $\pi_i^0$  in (3.19) nur den Wert  $\pi_i^0 = 0$  annehmen.

### 3.4.2 Transformation von Routh

Um Lösungen mit beliebigen Werten der Konstante  $\pi_i^0$  zu finden, betrachten wir das Variationsproblem mit dem neuen Integranden:

$$dL^* = dL - \sum_{i=1}^{N,L} \dot{n}_i \cdot \pi_i \cdot q \cdot dx \quad (3.20) \quad (i = 1, 2, \dots, N, L)$$

Das Hinzufügen des totalen Differentials  $-\sum_{i=1}^{N,L} \dot{n}_i \cdot \pi_i \cdot q \cdot dx$  ändert das Variationsproblem nicht. Anstelle von Gl. (3.17) erhalten wir jetzt die Bedingung

$$dL_{\dot{n}_i}^* = 0, \quad (3.21)$$

welche einerseits das Verschwinden des Divergenzausdruckes in Gl. (3.16) gewährleistet, andererseits wegen Gl. (3.19) und (3.20) die Wahl jedes beliebigen Wertes von  $dL_i$  ermöglicht.

### 3.4.3 Das D'Alembert'sche Prinzip der virtuellen Verrückung

Führt man unter Beachtung von Gl. (3.14), (3.16) und (3.20) die partiellen Differentiationen gem. Gl. (3.21) durch, so erhält man (nach Multiplikation mit  $dn_i$ ) die Ausdrücke:

$$dL_{\dot{n}_i}^* \cdot dn_i = \left[ c_i \cdot \frac{\partial}{\partial \dot{n}_i} \left( \frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right) - c_i \cdot \pi_i \right] \cdot \frac{dn_i}{q} \cdot q \cdot dx = 0 \quad (3.22)$$

$$dL_{\dot{n}_L}^* \cdot d\dot{n}_L = - \left[ 2 \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_L} \left( \frac{\dot{j}_i}{q} - \frac{\dot{j}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right) - q \cdot \pi_L \right] \frac{d\dot{n}_L}{q} \cdot q \cdot dx = 0 \quad (3.23)$$

denen die Extremalen gehorchen müssen. Danach haben wir die Letzteren durch

$$\dot{j}_i = \dot{n}_i(\text{extr.}) \quad (3.24) \quad (i = 1, 2, \dots, N, L) \quad \text{ausgedrückt.}$$

Jeder einzelne durch die Gl. (3.22) und (3.23) dargestellte Ausdruck läßt sich als d'Alembert'sches Prinzip der virtuellen Verrückung auffassen, wobei in den eckigen Klammern sich eine Aktionskraft  $q \cdot \pi_i$  und eine Reaktionskraft (Reibungskraft) die Waage halten.

Da diese Ausdrücke die Dimension einer Kraft pro Mol haben, werden wir dann von einer "kompensierten Kraft" oder von einem Kräftegleichgewicht sprechen, wenn der in den eckigen Klammern stehende Ausdruck verschwindet. Durch das Verschwinden dieser Ausdrücke werden ja die Größen  $\pi_i$  bestimmt.

#### 3.4.4 Hilbert'sches Unabhängigkeitsintegral

Wendet man das Hilbert'sche Unabhängigkeitsintegral auf die Lagrange-Funktion (3.14) an, so erhält man:

$$\int_{t_0}^{t_e} dL(\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dots, \dot{n}_L) \cdot dt \geq \int_{t_0}^{t_e} \left[ dL(\dot{j}_1, \dot{j}_2, \dots, \dot{j}_L) + \sum_{i=1}^{N,L} (\dot{n}_i - \dot{j}_i) \pi_i q \cdot dx \right] dt \quad (3.25)$$

Nach Hilbert ist das rechts stehende Integral unabhängig von der Wahl der Funktionen  $\dot{n}_i$  und der Variablen  $t$ .

Aus der Unabhängigkeit vom Integrationsweg folgt die Gleichheit der beiden Integrale, wenn man das Integral rechterhand längs

einer Integralkurve der Differentialgleichung ( 3.24 ) genommen denkt. Anderfalls gilt das Ungleichheitszeichen.

Addiert man auf beiden Seiten von Gl. ( 3.25 ) das vollständige Differential  $-\sum_i^{N,L} \dot{n}_i \pi_i q_i dx$ , so bleibt weiterhin die Wegunabhängigkeit unverändert, und man erhält unter Beachtung von Gl. ( 3.20 ) :

$$\int_{t_0}^{t_e} dL^* dt = \int_{t_0}^{t_e} ( dL - \sum_i^{N,L} j_i dL_{j_i} ) dt \quad ( 3.26 )$$

$dL$  ist ein homogenes Polynom 2-ten Grades bezüglich  $\dot{n}_i$ .

Wenden wir nun noch das Euler'sche Theorem über homogene Funktionen so erhalten wir

$$dL = \frac{1}{2} \sum_i^{N,L} j_i dL_{j_i} \quad ( 3.27 )$$

Setzen wir Gl. ( 3.27 ) in Gl. ( 3.26 ) ein, so erhalten wir

$$dL^* = - dL \quad ( 3.28 )$$

Ersetzen wir in Gl. ( 3.26 )  $dL$  durch den Ausdruck von Gl. ( 3.27 ) und ( 3.28 ), so erhalten wir

$$-\int_{t_0}^{t_e} dL^* dt = \int_{t_0}^{t_e} dL dt = \int_{t_0}^{t_e} \sum_i^{N,L} q j_i (c \pi_i / 2) \cdot dx \cdot dt \quad ( 3.29 )$$

### 3.4.5 Kanonische Größen

Die Größe  $\pi_i$  stellt die kanonische Variable bezüglich der spezifischen Lagrange-Funktion Gl. ( 3.19 ) dar. Da Letztere von der Konzentration  $c_i$  abhängt, so ist auch  $\pi_i$  eine Funktion von  $c_i$ . Die Konzentrationen sind jedoch von den Ortsvariablen abhängig, es liegt daher nahe, die kanonischen

Variablen selbst als Gradienten von Ortsfunktionen darzustellen. Wir setzen daher per def.

$$\pi_i = - \frac{2}{q} \operatorname{grad} \mu_i \quad (3.30) \quad .$$

Die Größe  $\mu_i$  soll als kanonisches Potential bezeichnet werden, aus dem sich das kanonische Differential  $d\mu_i$  der  $i$ -ten Komponente im Streifen  $dx$  ableitet:

$$d\mu_i = - \frac{q}{2} \cdot \pi_i dx \quad (3.31) \quad .$$

### 3.4.6 Aktions- und Zwangskräfte

GL. ( 3.30 ) bedeutet, daß die Integrationskonstante  $\pi_i$  eine auf die Teilchen der  $i$ -ten Sorte an der Stelle  $x$  wirkende Kraft ist.

Im allgemeinen können verschiedene Kräfte auftreten, die auf die Teilchen wirken.

Außer chemischen und elektrischen Kräften, welche durch die elektrochemischen Potentiale ausgedrückt werden, treten Zwangskräfte und die daraus resultierenden Reaktionskräfte auf.

Durch eine solche Kraft werden z.B. die Festionen an der Matrix der Membran festgehalten, die daraus resultierende Reaktionskraft ist  $R_F J_F = 0$ , d.h. es fließt kein Festionenstrom.

Wir fassen nun  $\pi_i$  als die Summe aller Kräfte auf, welche auf die Teilchen der  $i$ -ten Sorte wirken. Einige dieser Kräfte sind die freien Variablen unseres Systems. Die restlichen Kräfte sind Zwangs- und Reaktionskräfte. Letztere können wir durch eine Kräftebedingung ermitteln, die im Kapitel 3.4.7 aufgestellt wird.

Die Aktionskräfte beeinflussen die Bewegung der Partikel. Um eine Beziehung zwischen Strömen und Kräften zu erhalten, benutzen wir die Routh'sche Funktion  $dL^*$  ( s. Gl. 3.20 ) .

### 3.4.7 Freie Extremale und Kräftebedingung

Nach Anwendung der Euler'schen Operation  $dL^*_{\dot{n}_i} = 0$  und  $dL^*_{\dot{n}_L} = 0$  unter Beachtung von Gl. ( 3.14 ) und ( 3.20 ) erhalten wir:

$$R_i \cdot \left[ J_i - J_L \cdot \frac{c_i}{c_L} \right] = c_i \cdot q \cdot \pi_i / 2 \quad ( 3.32 )$$

$$- \sum_i^N R_i \left[ J_i - J_L \frac{c_i}{c_L} \right] = c_L \cdot q \cdot \pi_L / 2 \quad ( 3.33 )$$

Die linke Seite von Gl. ( 3.33 ) ist die negative Summe der linken Seite von Gl. ( 3.32 ) . Daraus folgt:

$$\sum_i^{N,L} c_i \cdot q \cdot \pi_i / 2 = 0 \quad ( 3.34 )$$

Diese Kräftebedingung muß erfüllt sein.

Löst man Gl. ( 3.33 ) nach  $J_L$  auf und setzt man dann den erhaltenen Ausdruck in Gl. ( 3.32 ) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} & -c_1 / \sum_i^N R_i c_i \cdot \left[ ( R_1^2 - R_1 \sum_i^N R_i c_i / c_1 ) J_1 + R_1 R_2 J_2 + \dots + R_1 R_N J_N \right] = K_1 \\ & -c_2 / \sum_i^N R_i c_i \cdot \left[ R_1 R_2 J_1 + ( R_2^2 - R_2 \sum_i^N R_i c_i / c_2 ) J_2 + \dots + R_2 R_N J_N \right] = K_2 \\ & \vdots \\ & -c_N / \sum_i^N R_i c_i \cdot \left[ R_N R_1 J_1 + \dots + ( R_N^2 - R_N \sum_i^N R_i c_i / c_N ) J_N \right] = K_N \end{aligned} \quad ( 3.35 )$$

In einem freien System werden die Kräfte  $K_i$  gegeben durch:

$$K_i = c_i q H_i / 2 + R_i c_i c_L q \pi_L / 2 \sum_{j=1}^N R_j c_j \quad (3.36) \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Die Onsager-Beziehungen  $R_i R_k = R_k R_i$  sind in jedem Streifen  $\Delta x$  erfüllt. Die Determinante des Gleichungssystems (3.35) verschwindet. Dies bedeutet, daß die Ströme linear abhängig sind.

#### 3.4.8 Entartete Systeme

Im Fall der isotonen Osmose enthält die Gesamtkraft  $\pi_L$  keinen Gradienten des chemischen Potentials des Lösungsmittels, d.h. es liegt ein entartetes System vor. Dennoch fließt ein beträchtlicher Lösungsmittelstrom, wie schon die Versuche von Franke und Hönig (Lit. 5,7) gezeigt haben.

In diesem Fall wird der Wasserstrom durch eine Reaktionskraft  $\pi_L^r$ , welche in der Gesamtkraft  $\pi_L$  enthalten ist, hervorgerufen.  $\pi_L^r$  stellt eine treibende Kraft für den Wasserstrom dar und ist für die Erfüllung der freien Randbedingungen von Bedeutung. Die Lagrange-Funktion Gl. (3.14) ist eine Summe von  $N$  Gliedern. Jedes Glied beschreibt den Strom der entsprechenden Teilchensorte relativ zum Lösungsmittel. Da jedoch in einer Membran auch ein Lösungsmittelstrom auftritt, müssen wir anstatt der Lagrange-Funktion (3.14) die Routh'sche Funktion (3.20) anwenden. Letztere hat  $N+1$  Glieder, wobei das  $(N+1)$ -te Glied den Lösungsmittelstrom beschreibt.

Ersetzt man nun in Gl. ( 3.20 )  $dL$  durch Gl. ( 3.27 ) unter Berücksichtigung von Gl. ( 3.19 ) so erhält man:

$$2 \cdot dL^* = \dot{n}_L \cdot dL_{\dot{n}_L} + \sum_1^N \dot{n}_i \mathcal{H}_i \cdot q \cdot dx \quad ( 3.37 )$$

Die Routh'sche Funktion ist eine Lagrange-Funktion in Bezug auf den Lösungsmittelstrom und eine Hamilton'sche Funktion in Bezug auf die Teilchenströme.

Anwendung der Euler'schen Operation  $dL_{\dot{n}_L}^* = 0$  liefert:

$$2 \cdot dL_{\dot{n}_L}^* = 0 = dL_{\dot{n}_L} + \dot{n}_L \cdot dL_{\dot{n}_L \dot{n}_L} \quad ( 3.38 )$$

Ersetzt man  $dL_{\dot{n}_L}$  in ( 3.38 ) durch den Ausdruck

$$dL_{\dot{n}_L} = \dot{n}_L \cdot dL_{\dot{n}_L \dot{n}_L} + \sum_1^N \dot{n}_i \cdot dL_{\dot{n}_i \dot{n}_L} \quad ( 3.39 )$$

so erhält man :

$$\dot{n}_L \cdot dL_{\dot{n}_L \dot{n}_L} = - \frac{1}{2} \sum_1^N \dot{n}_i \cdot dL_{\dot{n}_i \dot{n}_L} \quad ( 3.40 )$$

Den Ausdruck ( 3.39 ) erhält man, wenn die Beziehung ( 3.27 ) nach  $\dot{n}_L$  differenziert wird.

Wir lösen nun ( 3.40 ) nach  $\dot{n}_L$  auf, ersetzen  $dL$  durch Gl. ( 3.14 ) , führen die Differentiationen durch und erhalten:

$$J_L = \frac{1}{2} \frac{c_L}{\sum_1^N R_i c_i} \sum_1^N R_i J_i \quad ( 3.41 )$$

Gl. ( 3.41 ) stellt eine spezielle Lösung des Variationspro-

blems dar. Wir haben in unseren Versuchen auch einen hydrostatischen Druckgradienten angewendet.

Anstatt ( 3.38 ) müssen wir nun schreiben:

$$dL_{\dot{n}_L} + \dot{n}_L \cdot dL_{\dot{n}_L} = \pi_L^p \cdot q \cdot dx \quad ( 3.42 )$$

wobei  $\pi_L^p \cdot q \cdot dx$  die dem Druckgradienten zugeordnete Kraft darstellt.

Aus ( 3.42 ) erhält man für den Wasserstrom:

$$J_L = \frac{c_L}{2 \sum_i^N p_i c_i} \left[ \sum_i^N R_i J_i + c_L \pi_L^p \cdot q \right] \quad ( 3.43 )$$

Führen wir nun die Reaktionskraft

$$\pi_L^r \cdot q = - \frac{\sum_i^N R_i J_i}{c_L} \quad ( 3.44 ) \quad \text{ein}$$

und setzen diesen Ausdruck in ( 3.43 ) ein, so erhalten wir:

$$J_L = \frac{c_L}{2 \sum_i^N R_i c_i} \left[ -c_L \pi_L^r \cdot q + c_L \pi_L^p \cdot q \right] \quad ( 3.45 )$$

Addiert man noch in Gl. ( 3.45 ) auf beiden Seiten  $\pi_L^r \cdot q$  unter Beachtung von Gl. ( 3.44 ), so erhält man:

$$-\sum_i^N R_i \left[ J_i - J_L \frac{c_i}{c_L} \right] = c_L \cdot \left[ \pi_L^p + \pi_L^r \right] \cdot q / 2 \quad ( 3.46 )$$

Diese Gleichung ersetzt Gl. ( 3.33 ) im Fall der isotonen Osmose.

Wenn in einer Membran kein Gradient des chemischen Potentials

der Ionen existiert jedoch ein Ionenstrom auftritt, welcher durch einen Wasserstrom hervorgerufen wird, erhalten wir:

$$\dot{n}_i \cdot dL_{\dot{n}_i \dot{n}_i} = - \frac{1}{2} \dot{n}_L \cdot dL_{\dot{n}_L \dot{n}_i} \quad (3.47)$$

$$\pi_i^r \cdot q = - R_i \frac{J_L}{c_L} \quad (3.48)$$

Sind nun Gradienten der chemischen Potentiale der Ionen den Kräften  $\pi_i^c$  zugeordnet, so liefert die Beziehung

$$dL^* = \pi_i^c \cdot q \cdot dx \quad (3.49)$$

$$R_i \left( J_i - J_L \frac{c_i}{c_L} \right) = c_i \cdot (\pi_i^c + \pi_i^r) \cdot q/2 \quad (3.50)$$

Die Gleichungen (3.47), (3.48) und (3.50) sind konjugiert zu den Gl. (3.41), (3.43) und (3.46).

#### 3.4.9 Extremale bei Zwangssystemen

Die Gl. (3.46) und (3.50) enthalten Aktions- und Reaktionskräfte, sind also für Zwangssysteme gültig.

In einer Membran tritt noch eine weitere Zwangskraft  $\pi_F^m$  auf zwischen dem Festion  $F = N$  und der Matrix der Membran und muß daher mitberücksichtigt werden. In Anwesenheit eines Druckgradienten wird schließlich in der Membran eine Reaktionskraft erzeugt. Diese Kräfte müssen noch in die Gl.

(3.50) einbezogen werden.

Addiert man in Gl. (3.50) den Ausdruck

$$-R_F \cdot J_F = -c_F \pi_F^m \cdot q/2 - c_L \pi_L^p \cdot q/2 \quad (3.51)$$

so erhält man:

$$-R_F \cdot c_F \cdot \frac{j_L}{c_L} = c_F \cdot (\pi_F^c + \pi_F^r - \pi_F^m) \cdot q/2 - c_L \pi_L^p \cdot q/2 \quad (3.52)$$

Summation über (3.46) und (3.50) für  $i = 1, 2, \dots, (N-1)$  und (3.51) liefert:

$$\sum_i^N c_i \cdot (\pi_i^c + \pi_i^r) q/2 + c_L \pi_L^r \cdot q/2 - c_F \pi_F^m \cdot q/2 = 0 \quad (3.53)$$

Setzt man in (3.53)  $\pi_F^m = \pi_L^r = 0$  ein, so erhält man die Kräftebedingung für ein freies, isotones System (3.34).

Wir erhalten daher

$$\sum_i^N c_i \cdot (\pi_i^c + \pi_i^r) \cdot q/2 = \sum_i^N c_i \cdot \pi_i \cdot q/2 = 0 \quad (3.54)$$

Ersetzt man in (3.32) und (3.46)  $J_i$  und  $J_L$  durch  $c_i \cdot v_i$  bzw.  $c_L \cdot v_L$  unter Berücksichtigung der Nernst'schen Gleichung:

$$R_i(v_i - v_L) = -\text{grad} \tilde{\mu}_i; \quad \tilde{\mu}_i = RT \cdot \ln a_i + z_i^+ \cdot F \cdot \varphi \quad (3.55)$$

so erhält man

$$c_i (\pi_i^c + \pi_i^r) \cdot q/2 = -c_i \cdot \text{grad} \tilde{\mu}_i \quad (3.56)$$

Aus Gl. (3.54) und (3.56) folgt, daß in  $\pi_i$  sowohl chemische als auch elektrische Kräfte enthalten sind. Ferner,

gem Gl. ( 3.52 ) enthält  $\mathcal{N}_F$  die Zwangskräfte  $\mathcal{N}_F^m$  und  $\mathcal{N}_L^p$ .

Unter der Annahme  $\mathcal{N}_F^c = 0$  ( es fließt kein Festionenstrom ) erhalten wir aus den Gl. ( 3.48 ) und ( 3.52 ) :

$$-c_F \mathcal{N}_F^m = c_F \mathcal{N}_F^r + c_L \mathcal{N}_L^p \quad ( 3.57 )$$

Unter Berücksichtigung von Gl. ( 3.54 ) setzen wir Gl. ( 3.57 ) in Gl. ( 3.53 ) ein und erhalten

$$c_L \mathcal{N}_L^r + c_L \mathcal{N}_L^p = -c_F \mathcal{N}_F^r \quad ( 3.58 )$$

In Abwesenheit eines hydrostatischen Druckgradienten, d.h. für  $\mathcal{N}_L^p = 0$ , erhalten wir:

$$-c_F \mathcal{N}_F^r = c_L \mathcal{N}_L^r \quad ( 3.59 )$$

Mit Rücksicht auf Gl. ( 3.56 ) und der Annahme  $\text{grad} \mu_F = 0$ , d.h. homogener Verteilung der Haftstellen in der Membran, erhalten wir schließlich

$$-c_F \cdot F \cdot \text{grad} \varphi = c_L \cdot V_L \cdot \text{grad} p_L^r \approx \text{grad} p_L^r \quad ( 3.60 )$$

wobei  $\mathcal{N}_L^r$  gemäß Gl. ( 3.30 ) durch  $V_L \cdot \text{grad} p_L^r$  ersetzt wurde (  $V_L$  = Molvolumen des Wassers ).

Die Beziehung ( 3.60 ) wurde erstmals von G. Schmid ( Lit.13 ) gefunden. Man nennt  $p_L^r$  den elektroosmotischen Druck.

Ferner, bedeutet Gl. ( 3.60 ), daß der elektroosmotische

Druck, der die treibende Kraft für das Lösungsmittel darstellt, der auf die Festionen wirkenden Zwangskraft entgegengerichtet ist.

Löst man nun Gl. ( 3.46 ) nach  $J_L$  auf und setzt diesen Ausdruck in Gl. ( 3.52 ) ein, so erhält man Gl. ( 3.35 ), wenn man  $\pi_L$  durch  $\pi_L^P + \pi_L^R$  in Gl. ( 3.36 ) ersetzt.

Darüber hinaus müssen wir die Zwangskräfte  $-(c_F \pi_F^m + c_L \pi_L^P)q/2$  zu dem N-ten Glied der Gl. ( 3.36 ) addieren.

Auch in diesem Fall gelten die Onsager-Reziprozitätsbeziehungen.

#### 3.4.10 Das Stromschema

Aus Gl. ( 3.44' ), ( 3.46 ) und ( 3.50 ) erhalten wir unter Berücksichtigung von Gl. ( 3.56 ) das Schema:

$$\begin{aligned} \frac{R_i}{c_i} J_i - \frac{R_i}{c_L} J_L &= - \text{grad} \tilde{\mu}_i \\ &\quad ( 3.61 ) \\ - \frac{\sum R_i J_i}{c_L} + \frac{2 \sum R_i c_i}{c_L^2} J_L &= -2(\text{grad} \mu_L + V_L \cdot \text{grad} \pi_L^P) \end{aligned}$$

Wir betrachten nun ein System aus zwei Kationen 1 und 2, einem Anion A und dem Lösungsmittel L.

Berücksichtigen wir ferner, daß im Gleichgewicht das elektrochemische Potential der Ionensorte i an der Grenzfläche zwischen Außenlösung und Membran in beiden Phasen das Gleiche ist, so erhalten wir:

$$\frac{R_1}{c_1} J_1 - \frac{R_1}{c_L} J_L = - \text{grad} \bar{\mu}_1 - F \cdot \text{grad} \varphi = - \text{grad} \mu_1^L - F \cdot \text{grad} \varphi$$

$$\frac{R_2}{c_2} J_2 - \frac{R_2}{c_L} J_L = - \text{grad} \bar{\mu}_2 - F \cdot \text{grad} \varphi = - \text{grad} \mu_2^L - F \cdot \text{grad} \varphi$$

( 3.62 )

$$\frac{R_A}{c_A} J_A - \frac{R_A}{c_L} J_L = - \text{grad} \bar{\mu}_A + F \cdot \text{grad} \varphi = - \text{grad} \mu_A^L + F \cdot \text{grad} \varphi$$

$$-\frac{\sum_{i=1}^N R_i \cdot J_i}{c_L} + 2 \frac{\sum_{i=1}^N R_i c_i}{c_L^2} J_L = -2 \text{grad} \bar{\mu}_L - 2V_L \text{grad} P_L^P = -2 \text{grad} \mu_L^L - 2V_L \text{grad} P_L^P$$

wobei  $\bar{\mu}_i$  das chemische Potential in der Membran und  $\mu_i^L$

das chemische Potential in der Außenlösung bedeutet und

$\text{grad} \bar{\mu}_i = \text{grad} \bar{\mu}_i + z_i^{\pm} F \cdot \text{grad} \varphi$  berücksichtigt wurde.

Wir addieren nun die Stromgleichung des Anions ( 3-te Zeile )

zu den Stromgleichungen der Kationen 1 und 2 und erhalten

folgendes Schema:

$$\left[ \frac{R_1}{c_1} + \frac{R_A}{c_A} \right] \cdot J_1 + \frac{R_A}{c_A} \cdot J_2 - \frac{R_1^*}{c_L} \cdot J_L = - \text{grad} \mu_{1,A}^L$$

( 3.63 )

$$\frac{R_A}{c_A} \cdot J_1 + \left[ \frac{R_2}{c_2} + \frac{R_A}{c_A} \right] \cdot J_2 - \frac{R_2^*}{c_L} \cdot J_L = - \text{grad} \mu_{2,A}^L$$

$$-\frac{R_1^*}{c_L} \cdot J_1 - \frac{R_2^*}{c_L} \cdot J_2 + 2 \frac{\sum_{i=1}^N R_i c_i}{c_L^2} \cdot J_L = -2 \text{grad} \mu_L^L - 2V_L \cdot \text{grad} P_L^P$$

Wir setzen dabei die Abkürzung  $R_i^* = R_i + R_A$  eingeführt und

die Elektroneutralitätsbedingung  $J_1 + J_2 = J_A$  berücksichtigt.

Im Gleichungssystem ( 3.63 ) sind die Oasagerbeziehungen  $I_{ik} = I_{ki}$  erfüllt.

Durch Anwendung der Crömer'schen Regel erhalten wir nun:

$$D \cdot J_L = - \text{grad} p_{1,A}^L \cdot D_{12} + \text{grad} p_{2,A}^L \cdot D_{23} - 2 \cdot ( \text{grad} p_L^L + v_L \cdot \text{grad} p_L^P ) D_{23} \quad ( 3.64 )$$

und

$$D \cdot J_1 = - D_{11} \cdot \text{grad} p_{1,A}^L + D_{21} \cdot \text{grad} p_{2,A}^L - 2 \cdot ( \text{grad} p_L^L + v_L \cdot \text{grad} p_L^P ) D_{21} \quad ( 3.65 )$$

wobei  $D$  die Hauptdeterminante und  $D_{ik}$  die Unterdeterminanten ( Adjunkten ) bedeuten .

#### 4. Phänomenologisches

##### 4.1. Allgemeines

In den Gl.(3.64) und (3.65) erscheinen die Größen der chemischen Potentiale der Ionen und des Wassers. Diese Größen beziehen sich jedoch auf die Verhältnisse innerhalb der Membran, d.h. sie sind für uns nicht meßbar.

Was wir aber tatsächlich messen können, sind die von außen an die Membran angelegten Konzentrationen. Eine Beziehung zwischen der Konzentration in der Membran und der Konzentration in der Außenlösung erhält man bei künstlichen Membranen aus dem Donnan-Gleichgewicht.

##### 4.2. Biologische Membranen

Um eine ähnliche Beziehung auch im Falle einer biologischen Membran zu erhalten, müssen wir zunächst Letztere näher betrachten.

Im Gegensatz zu künstlichen besitzen die biologischen Membranen eine wesentlich kompliziertere Struktur. Nach Auffassung der modernen Membranforschung sind die molekularen Bausteine biologischer Membranen Proteine und Lipide (Lit.14,15,16,17). Die physikalischen Eigenschaften biologischer Membranen hängen von ihrer Zusammensetzung ab. Äußere Einflüsse z.B. Temperatur- oder pH-Änderungen können strukturelle Umwandlungen hervorrufen und somit die Membraneigenschaften beträcht-

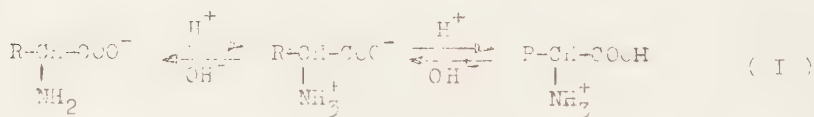
lich veränderbar ( Lit.15.17 ) .

Protein hat, da es aus Aminosäuren zusammengesetzt ist, wie diese amphoteren Charakter, es ist also sowohl eine schwache Säure als auch eine schwache Base. Ferner, zeigt das Protein die Erscheinung des isoelektrischen Punktes, an dem das Protein das Minimum der Löslichkeit hat und ausfällt.

#### 4.2.1. Membrangleichgewichte

##### A). Gleichgewicht in der Membran mit Wasser

Der amphotere Charakter des Proteins zeigt sich nun darin, daß es sowohl ein Anion als auch ein Kation in wässriger Lösung bildet:



(Kationen-

(Anionenaustauscher)

austauscher )

In der Nähe des isoelektrischen Punktes haben wir nun die beiden Gleichgewichte



Die beiden Gleichgewichte hängen

$$K_1 = \frac{[H_3O^{+7}][R^{+ -}]}{RH^{+}} \quad (4.1)$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^{+7}][R^{-}]}{[R^{+ -}]} \quad (4.2)$$

und den Abkürzungen

$RH^{+}$  = Kation,  $R^{-}$  = Anion,  $R^{+ -}$  = Zwitterion.

Aus (4.1) und (4.2) erhalten wir nach Multiplikation:

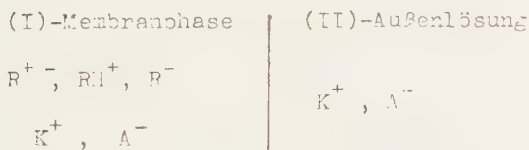
$$K_1 K_2 = \frac{[R^{-}]}{[RH^{+}]} [H_3O^{+}]^2 \quad (4.3)$$

Am isoelektrischen Punkt erhalten wir dann wegen  $[R^{-}] = [RH^{+}]$  die Beziehung:

$$K_1 K_2 = [H_3O^{+}]^2 \quad (4.4)$$

#### B). Gleichgewicht in der Membran mit Elektrolytlösung

Wir bringen nun unsere Membran im Kontakt mit einer Elektrolytlösung. Diffundiert nun der Elektrolyt von der Außenphase (II) in die Membran (I), dann erhalten wir im Gleichgewichtszustand:



Wobei  $K^{+}$  bzw.  $A^{-}$  Kation bzw. Anion des Elektrolyten bedeuten.

In der Membranphase (I) gilt nun

$$[A^-]_I = [K^+]_I + [RH^+] - [R^-] \quad (4.5) \quad (\text{Elektronenneutralität})$$

sowie

$$[R^+ -] = [R_0] - [R_1] - [R^-] \quad (4.6)$$

mit  $[P_0]$  = Gesamtkonzentration des Monolyten.

Wir setzen nun (4.1), (4.2) und (4.6) in (4.5) ein und erhalten:

$$[A^-]_I = [K^+]_I + \frac{P_0 \left( [H_2O^+]^2 - K_1 K_2 \right)}{K_1 K_2 + K_1 [H_2O^+]_I + [H_2O^+]_I^2} \quad (4.7)$$

#### 4.2.2. Das Gleichgewicht an der Grenzfläche Membran/Lösung

Im Gleichgewicht ist das elektrochemische Potential  $\tilde{\mu}_i$  der Ionensorte  $i$  an der Grenzfläche in beiden Phasen das Gleiche:

$$\tilde{\mu}_i^I = \tilde{\mu}_i^{II} \quad (4.8)$$

$$\text{Da } \tilde{\mu}_K = RT \cdot \ln a_K + F \cdot \varphi \quad (4.9) \quad \text{und}$$

$$\tilde{\mu}_A = RT \cdot \ln a_A - F \varphi \quad (4.10) \quad \text{gilt,}$$

erhalten wir bei Anwendung von (4.9) und (4.10) auf die Membranphase (I) nach Summation:

$$\mu_{A,K}^I = RT \cdot \ln a_K^I a_A^I \quad (4.11)$$

und analogerweise für die Außenphase (II)

$$\mu_{A,K}^{II} = RT \cdot \ln a_K^{II} a_A^{II} \quad (4.12)$$

Unter Berücksichtigung von (4.8) erhalten wir schließlich zu

(4.11) und (4.12)

$$a_A^I \cdot a_K^I = a_A^{II} \cdot a_K^{II} = [a_K^{II}]^2 \quad (4.13)$$

Für die Differenz des elektrischen Potentials zwischen Phase (I) und Phase (II) errechnen wir aus gen. Gl. (4.11)

$$\tilde{\mu}_K^I = RT \cdot \ln a_K^I + F \cdot \varphi^I \quad (4.14) \quad \text{und}$$

$$\mu_K^{II} = RT \cdot \ln a_K^{II} + F \cdot \varphi^{II} \quad (4.15)$$

Wegen Gl. (4.8) erhalten wir aus (4.14) und (4.15):

$$\varphi^I - \varphi^{II} = \Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_K^{II}}{a_K^I} \quad (4.16)$$

Analogerweise erhalten wir wegen (4.8) und (4.10):

$$\varphi^I - \varphi^{II} = \Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_A^I}{a_A^{II}} \quad (4.17)$$

Aus (4.16) und (4.17) folgt:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_K^{II}}{a_K^I} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_A^I}{a_A^{II}} \quad (4.18)$$

Wir betrachten nun zwei besondere Fälle:

A). Isoelektrischer Punkt

$$\text{Bedingung: } K_1 K_2 = [\text{H}_2\text{O}^+]^2 \quad (4.4)$$

Der isoelektrische Punkt für die meisten Aminosäuren und Proteine liegt in der Nähe von  $\text{pH}=7$  (Lit. 35, 34).

Diesen Fall kann man realisieren, wenn man z.B. die Gelatineblase zusammen mit einer Lösung der Alkalische Gelatine in Kontakt bringt. In diesem Fall ist die Lösung in der

bisher abgeleiteten Formeln für  $A^- = \text{Sal}^-$  und für  $K^+ = \text{Na}^+$  oder  $\text{Li}^+$  oder  $\text{K}^+$  einzusetzen.

Wegen (4.4) erhalten wir aus (4.7):  $\text{Sal}^-_I = \text{Na}^+_I$  (4.19).

Aus (4.13), (4.18) und (4.19) erhält man schließlich:

$$\Delta\varphi = 0 \quad (4.20)$$

In der Nähe des isoelektrischen Punktes liegt also eine symmetrische Verteilung vor und die Sperrwirkung der Membran geht verloren. Beide Ionen können daher ungehindert durch die Membran diffundieren.

B). Unterhalb des isoelektrischen Punktes

$$\text{Bedingung: } K_1 K_2 < [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad (4.21)$$

Dieser Fall kann realisiert werden, wenn die Schweinsblasenmembran mit Salicylsäurelösungen in Kontakt gebracht wird.

Nun müssen wir, analog zum vorigen Fall, für  $A^- = \text{Sal}^-$  und für  $K^+ = \text{H}_3\text{O}^+$  setzen. Wird nun  $K_1 K_2 \ll [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ , so erhalten wir aus (4.7)

$$[\text{Sal}^-]_I = [\text{H}_3\text{O}^+]_I + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_I}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_I} \cdot [P_1] \quad (4.22)$$

Aus (4.13), (4.18) und (4.22) erhält man schließlich:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{1 + \frac{[R_0]}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_I}} \neq 0 \quad (4.23)$$

In diesem Fall liegt also keine Symmetrie vor und das elektrische Potential verschwindet nicht.

Die Membran verhält sich wie eine Kationenselektionsmembran, wie man es auch aus dem Gleichgewicht (I) ent-

## 5. Versuche

### 5.1. Die osmotische Zelle

Die zur Messung des Volumentransportes verwendete Apparatur bestand im wesentlichen aus zwei gleichen, aus Plexiglasvollstücken herausgedrehten Kammern, zwischen denen die Membran eingespannt war ( s. Abb. 2,3 ).

Zur mechanischen Unterstützung der Membran wurde hinter dieser eine Glasfritte 1GO eingebracht. Ein Pt-Draht-Netz vor der Membran verhinderte eine Durchbiegung nach vorne. Ein weicher Silikonkautschukring vor dem Pt-Draht-Netz und ein zweiter hinter der Glasfritte mit entsprechendem Durchmesser dienten dazu, um die Zellkammern gegeneinander abzudichten. Mittels vier langen Schrauben wurden die beiden Zellhälften fest aneinandergepreßt.

Jede Kammer wurde mit vier Bohrungen für die Zu- und Ableitungsröhrchen sowie Thermometer und Meßkapillare versehen. Die Bohrungen wurden mittels Gummischlauchstücke und passenden Schrauben sorgfältig abgedichtet.

Zur Messung des Volumentransports wurde eine 1ml-Meßkapillare verwendet, die in Teilstrichen von 1/100 ml unterteilt war.

Da der Volumentransport wegen der hohen Permeabilität der Membran sehr empfindlich gegenüber Druckänderungen war, mußte die Kapillare um 90° abgelenkt werden, um einen konstanten hydrostatischen Druck der einen Zellhälfte zu gewährleisten.

Für unsere Versuche war eine gründliche Durchmischung der an

die Membran angrenzenden Lösungen unerlässlich.

Es ist nämlich bekannt, daß nach einer gewissen Anlaufszeit an den Membranoberflächen sogenannte Diffusionspolster auftreten, die auf eine Verarmung des jeweiligen Elektrolyten zurückzuführen sind (Lit. 7,21 ). Da in diesem Fall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht der Ionentransport durch die Membran sondern die freie Diffusion der Ionen in der Lösung ist, können beträchtliche Abweichungen der anliegenden Konzentration von der "wahren" auftreten.

In die beiden inneren Stirnflächen der Zellkammer wurden daher zwei kreisförmige Vertiefungen gefräst, in die zwei Teflonmagnetstäbchen genau hineinpaßten. Zwei Permanentmagnete wurden außerhalb der Zelle so angeordnet, daß sie nach dem Prinzip des Magnetrührers die beiden Magnetstäbchen mitnahmen und somit auf beiden Seiten eine gleiche Rührgeschwindigkeit garantierten. Der Antrieb erfolgte durch einen Spaltnotor über ein Übersetzungsgetriebe mit 200 U/ Min.

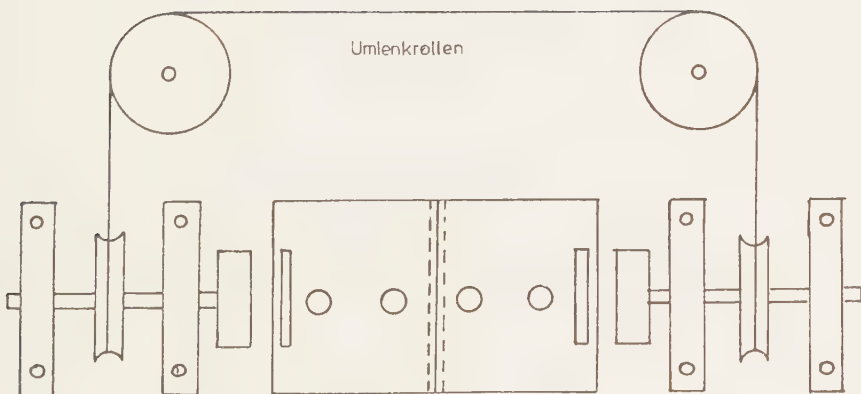
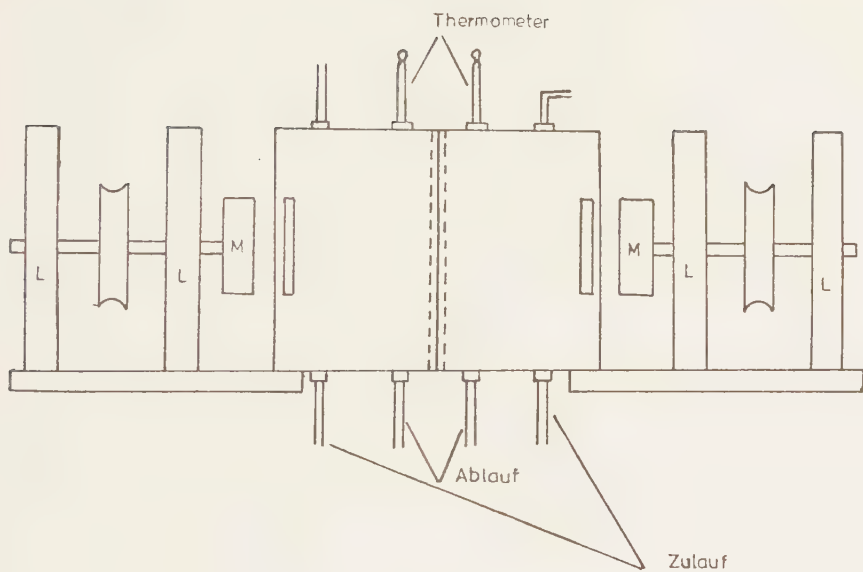


Abb. 2 Zellenaufbau ( schematisch )

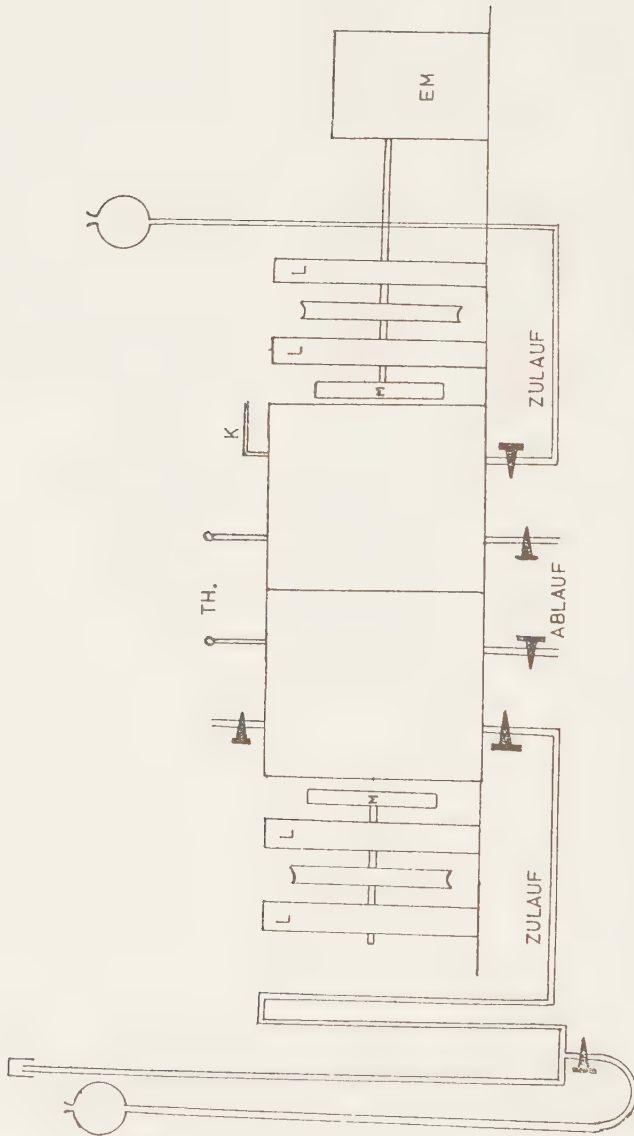


Abb. 3 Versuchsaufbau ( schematisch )

## 5.2. Präparation der Membranen

Die frischen und unbeladenen Schweinsblasen besorgten wir uns im Städtischen Schlachthof. Sie werden unter fließendem Leitungswasser mit einem Messer solange geschabt, bis die Oberfläche von Fasern frei wird. Anschließend werden sie mit dest. Wasser mehrmals abgespült. Schließlich werden sie in kleinere, versuchsgerechte Stücke geschnitten und in einem Exsikkator bei Zimmertemperatur und Luftfeuchtigkeit aufbewahrt. Es ist wichtig, so viele Membranstücke der gleichen Blase zu lagern so daß sämtliche spätere Messungen damit vorgenommen werden können. Die Vergleichbarkeit der Einzelmessungen wird dadurch entscheidend verbessert.

Bei der Präparation der Membranen muß man darauf achten, etwaige Verletzungen ihrer Oberflächen zu vermeiden. Die Entscheidung, ob und wann die Membranoberfläche rein und anwendbar ist, obliegt allein dem Probenhersteller.

Wo es nötig war, zusätzliche technische Eingriffe vorzunehmen, werden sie in den einzelnen Versuchsdurchführungen erwähnt.

Die mittlere Dicke der von uns hergestellten Membranen betrug  $(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ .

Die aktive Fläche der Membran beträgt  $19,63 \cdot \text{cm}^2$ .

### 5.3. Die Lösungen

Da wir auch den isotonen Fall untersuchen wollten, d.h.  $\text{grad} \mu_L = 0$ , mußten alle verwendeten Lösungen die gleiche Wasseraktivität besitzen.

Aus dem Diagramm  $\log a_w = f(c)$  ( 5.1 ) d.h. dem Logarithmus der Wasseraktivität als Funktion der Konzentration kann man die gewünschten isotonen Lösungen ermitteln.

Da jedoch die Wasseraktivitäten der Salicylate in der herkömmlichen Literatur nicht erhältlich waren, wurden sie von uns mit Hilfe der in Abb. 4. gezeigten Apparatur ermittelt.

Mit dieser Apparatur kann man direkt den Dampfdruck einer Lösung bei konstanter Temperatur messen.

Nach der bekannten Beziehung  $a_w = \frac{P}{P_0}$  ( 5.2 )

mit  $a_w$  = Wasseraktivität,  $P$  = Dampfdruck der Lösung und  $P_0$  = Dampfdruck des Wassers, genügen also zwei Messungen (  $P, P_0$  ) zur Bestimmung von  $a_w$ .

Die Apparatur bestand aus einem Behälter, an dem ein Manometer und ein Thermometer angebracht waren. Das Ganze wurde zur Thermostatierung mit einem Glesmantel gem. Abb. 4 umhüllt. Die seitlich angebrachte Öffnung links diente zur Einführung der Lösungen. Die Öffnung rechts führte über einen Hahn zu einer Diffusionspumpe.

Die Thermostatierung erfolgte mittels zweier Thermostate, wodurch eine Temperaturschwankung von max.  $0,1^\circ\text{C}$  gehalten werden konnte.

Der Dampfdruck der Lösungen wird folgendermaßen gemessen:

Man führt eine Lösung ( ca. 70 ml ) in den Behälter ein, öffnet den Hahn und schaltet die Pumpe ein. Man läßt die Lösung einige Minuten lang sieden, dreht dann den Hahn wieder zu und schaltet die Pumpe aus. Schließlich wartet man 1 bis 2 Stunden bis sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat, und mit Hilfe eines Kathetometers wird dann der Druck abgelesen.

Wegen der hohen Genauigkeit, die zur Bestimmung von  $a$ , und somit der isotonen Lösungen, gefordert wird, haben wir den Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur über mehrere Tage gemessen.

Die ermittelten Werte aus diesen Messungen sind in den Tabellen I, II und III aufgetragen.

Die Wasseraktivitäten der Lösungen wurden für eine Zimmertemperatur von  $24^{\circ}\text{C}$  errechnet.

In der Tabelle IV sind in der Spalte 1 die Konzentrationen, in den Spalten 2, 4, 6 die  $a$ -Werte und in den Spalten 3, 5, 7 die  $-10^5 \log a$ -Werte der verschiedenen Lösungen aufgetragen.

Die isotonen Lösungen sind an den von uns willkürlich gewählten Natriumsalicylat-Lösungen orientiert und in der Tabelle V aufgetragen.

Wir führen nun folgende Abkürzungen ein :

|        |                      |
|--------|----------------------|
| Na-Sal | für Natriumsalicylat |
| K-Sal  | für Kaliumsalicylat  |
| Li-Sal | für Lithiumsalicylat |

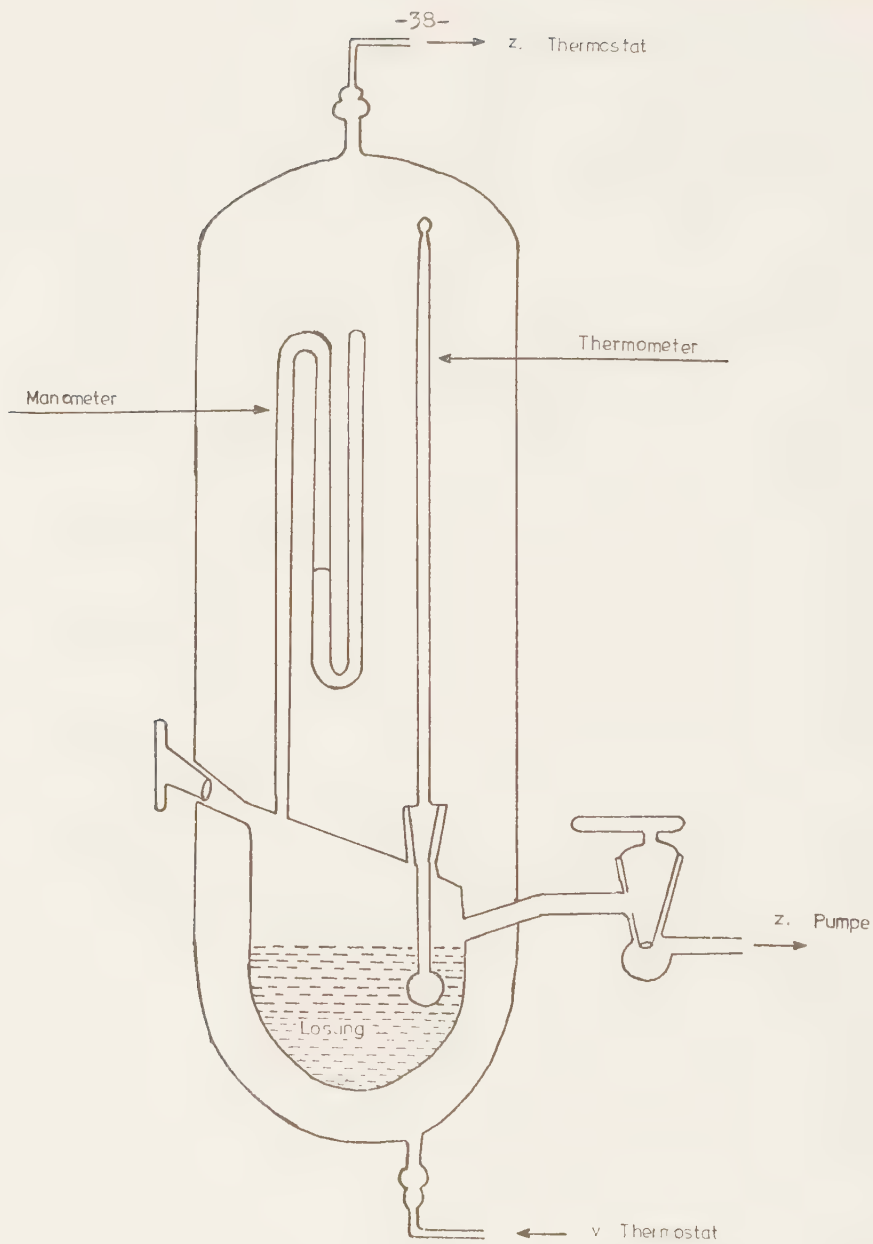


Abb. 4 Apparat zur Bestimmung des Dampfdruckes.

TABELLE I

Na-Sal

| T  | C=0,5 n           | C=1,0 n           | C=2,0 n           | C=3,0 n           |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| in | P <sub>Dpf.</sub> | P <sub>Dpf.</sub> | P <sub>Dpf.</sub> | P <sub>Dpf.</sub> |
| °C | [Torr]            | [Torr]            | [Torr]            | [Torr]            |
| 22 | 19,20             | 18,65             | 17,94             | 16,60             |
| 23 | 20,55             | 20,05             | 19,15             | 18,00             |
| 24 | 21,93             | 21,44             | 20,50             | 19,40             |
| 25 | 23,36             | 22,76             | 21,85             | 20,76             |
| 26 | 24,75             | 24,15             | 23,26             | 22,16             |
| 27 | 26,11             | 25,55             | 24,61             | 23,51             |

TABELL II

K-Sal

| T  | C=0,5 n           | C=1,0 n           | C=1,5 n           | C=2,0 n           |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| in | P <sub>Dpf.</sub> | P <sub>Dpf.</sub> | P <sub>Dpf.</sub> | P <sub>Dpf.</sub> |
| °C | [Torr]            | [Torr]            | [Torr]            | [Torr]            |
| 22 | 19,09             | 18,55             | 18,11             | 17,51             |
| 23 | 20,50             | 19,95             | 19,50             | 18,90             |
| 24 | 21,89             | 21,39             | 20,90             | 20,40             |
| 25 | 23,25             | 22,70             | 22,25             | 21,65             |
| 26 | 24,70             | 24,10             | 23,65             | 23,01             |
| 27 | 26,05             | 25,50             | 25,01             | 24,41             |

TABELLE III

Li-Sal

| T        | C=0,5 n                   | C=1,0 n                   | C=2,0 n                   | C=3,0 n                   |
|----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| in<br>°C | P <sub>Dof.</sub><br>Torr | P <sub>Dof.</sub><br>Torr | P <sub>Dof.</sub><br>Torr | P <sub>Dof.</sub><br>Torr |
| 22       | 19,31                     | 18,90                     | 18,15                     | 17,05                     |
| 23       | 20,61                     | 20,15                     | 19,35                     | 18,45                     |
| 24       | 21,97                     | 21,49                     | 20,62                     | 19,73                     |
| 25       | 23,30                     | 22,85                     | 22,05                     | 21,10                     |
| 26       | 24,75                     | 24,36                     | 23,51                     | 22,45                     |
| 27       | 26,25                     | 25,81                     | 24,90                     | 23,80                     |

TABELLE IV

| C<br>$\left[ \frac{\text{mval}}{\text{cm}^3} \right]$ | Na - Sal |                  | K - Sal |                  | Li - Sal |                  |
|-------------------------------------------------------|----------|------------------|---------|------------------|----------|------------------|
|                                                       | $a_w$    | $-10^5 \log a_w$ | $a_w$   | $-10^5 \log a_w$ | $a_w$    | $-10^5 \log a_w$ |
| 0.5                                                   | 0.97901  | 925              | 0.97723 | 1000             | 0.98080  | 875              |
| 1.0                                                   | 0.95714  | 1900             | 0.95491 | 2000             | 0.95937  | 1800             |
| 1.5                                                   | —        | —                | 0.93303 | 3000             | —        | —                |
| 2.0                                                   | 0.91517  | 3850             | 0.91075 | 4050             | 0.92053  | 3600             |
| 3.0                                                   | 0.86607  | 6250             |         |                  | 0.88080  | 5500             |

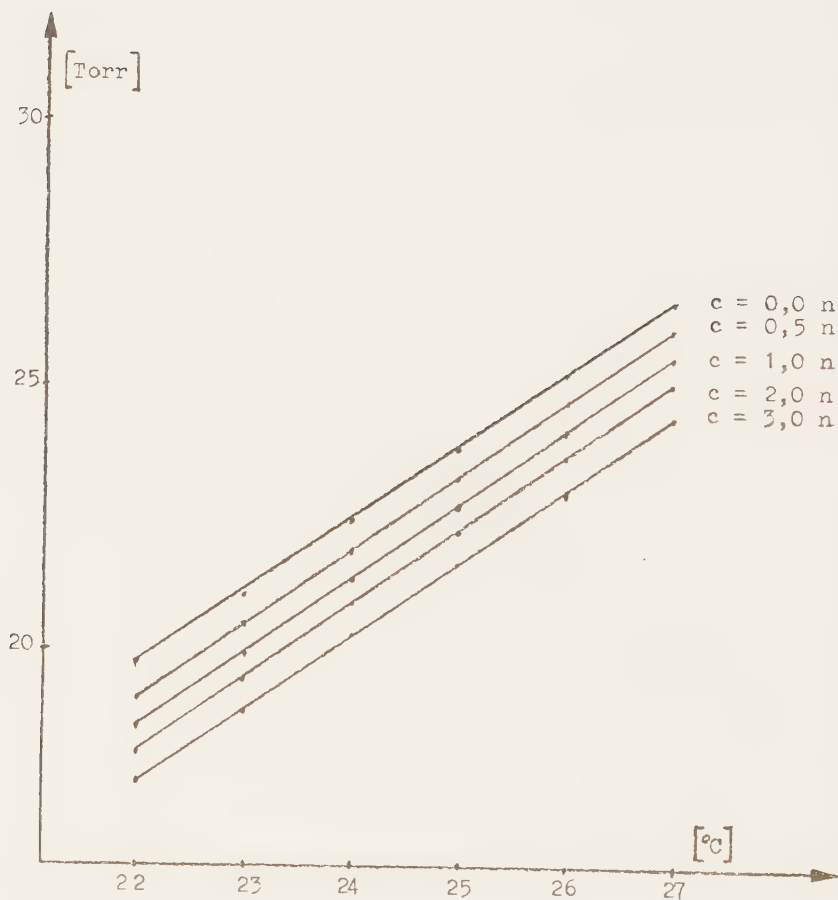
TABELLE V

| $-10 \log a_w$ | $a_w$   | Na-Sal<br>mval/cm <sup>3</sup> | K-Sal<br>mval/cm <sup>3</sup> | Li-Sal<br>mval/cm <sup>3</sup> |
|----------------|---------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 58             | 0,99866 | 0,05                           | 0,05                          | 0,05                           |
| 156            | 0,99642 | 0,10                           | 0,10                          | 0,10                           |
| 364            | 0,99164 | 0,20                           | 0,20                          | 0,20                           |
| 925            | 0,97901 | 0,50                           | 0,43                          | 0,51                           |
| 1900           | 0,95714 | 1,00                           | 0,97                          | 1,02                           |



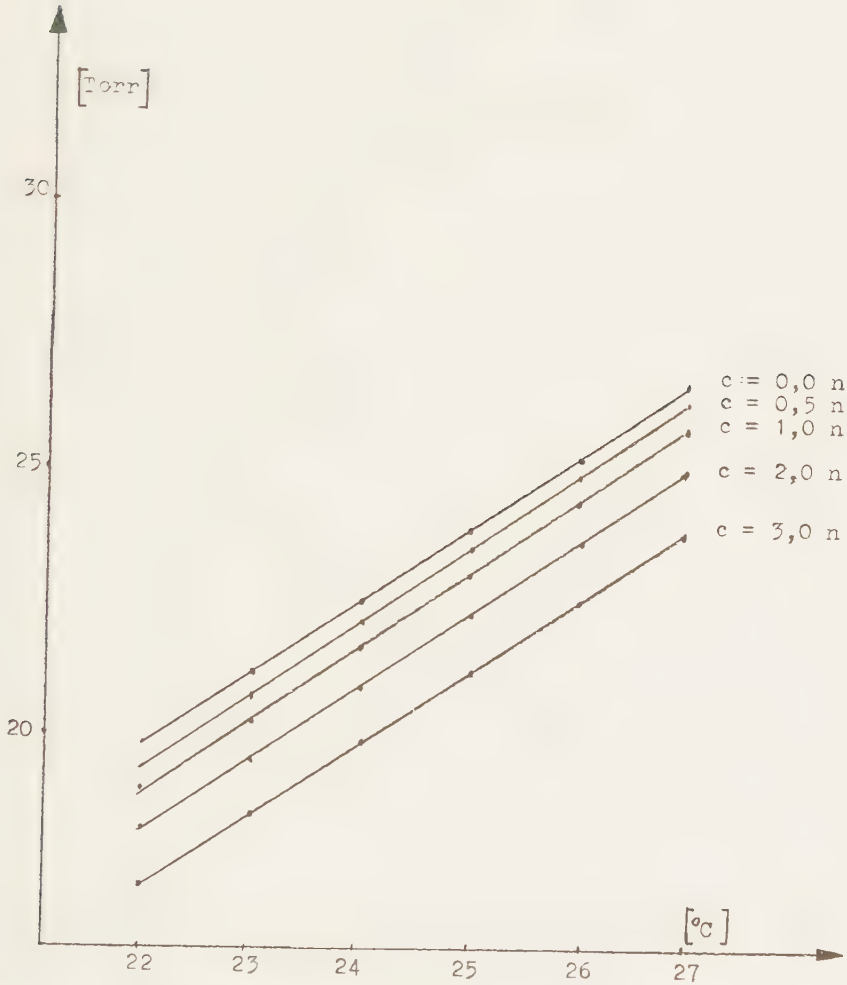
Diagr.1. Dampfdruck des Na-Salicylats als Funktion der Temperatur.

Parameter: Konzentration.



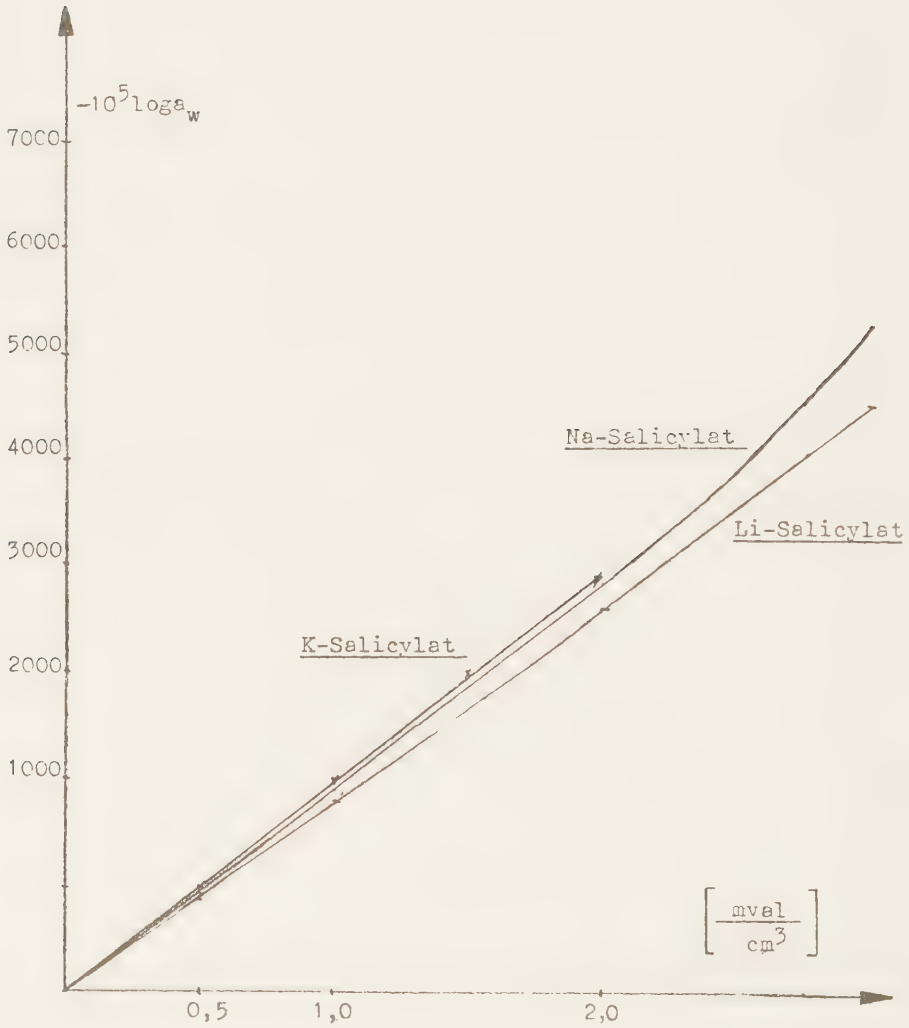
Diagr.2. Dampfdruck des K-Salicylats als Funktion der Temperatur.

Parameter: Konzentration.



Diagr.3. Dampfdruck des Li-Salicylats als Funktion der Temperatur.

Parameter: Konzentration.



Diagr.4. Logarithmus der Wasseraktivität als Funktion der Konzentration.

#### 5.4. Durchführung der Messungen

Die verwendete Membran wurde zunächst in der jeweiligen Lösung über Nacht stehen gelassen.

Danach wurde sie zwischen die Zellhälften geklemmt, die Zelle sofort mit Meßlösung gefüllt und der Rührmotor eingeschaltet. Dabei war zu beachten, daß sich zwischen Membran und Fritte keine Luftblasen bildeten, da diese sonst die Membranoberfläche verkleinert und somit die Messungen verfälscht hätten.

Nach 30 Minuten wurden die Lösungen erneuert. Am Tag darauf spülte man die Zelle zweimal mit Lösungen ( kein Wasser! ) und füllte sie mit frischen Lösungen.

Nach dieser Wartezeit durfte man annehmen, daß sich die Membran im dynamischen Gleichgewicht befand und konnte daher mit den eigentlichen Messungen beginnen.

Jede Messung wurde aus Sicherheitsgründen zweimal durchgeführt. Treten dabei größere Abweichungen auf, so wurden diese Messungen nochmals wiederholt.

Der Ionenstrom wurde über 40 Minuten gemessen, der Wasserstrom ( um 'Anlaufeffekte auszuschließen ) über 30 Minuten.

Der Wasserstrom wurde direkt an der Kapillare gemessen.

Der Ionenstrom wurde folgenderweise bestimmt :

Nach jeder Messung wurden die Kammern entleert und die Konzentrationsänderungen der Lösungen flammenphotometrisch in einem befreundeten Institut gemessen.

Da Wasserstrom wie Ionenstrom von der Membranfläche abhängig sind, muß gewährleistet sein, daß diese während sämtlicher Versuche konstant bleibt.

Wir haben daher sämtliche Messungen bei einem Gegendruck durchgeführt. Beim Vorhandensein eines äußeren Druckgradienten wird die Membran an die Glasfritte gepreßt und somit verringert sich für die auf der Frittenseite gelegene Lösung die Membranfläche um einen bestimmten Wert.

Beim Fehlen eines äußeren Druckgradienten können die Lösungen von beiden Seiten ungehindert die Membran benetzen. Dementsprechend erhält man bei  $P = 0$  stets höhere Werte für Wasserströme, was durch das Experiment bestätigt würde.

Die Werte für  $\text{grad} p = 0$  wurden daher extrapoliert und beziehen sich in Wirklichkeit auf aktive Membranflächen, die etwas kleiner sind als in Seite 35 angegeben.

Da es sich bei diesen Abweichungen um einen konstanten systematischen Fehler handelt, der in allen Messungen auftrat, konnte man diese Erscheinung vernachlässigen.

Der Wasserstrom wurde mittels einer 1 ml-Meßkapillare gemessen, die in Teilstrichen zu 0,010 ml geeicht war. Aufgrund der großen Abstände der einzelnen Teilstriche konnte man den Wasserstrom mit einer Ablesegenauigkeit von  $\pm 0,002$  ml messen. Der Druck wurde mittels eines Vorratsbehälters erzeugt, der in der Höhe verstellbar war. Als Druckeinheit haben wir cm-Wassersäule gewählt. Dies geschah aus technischen Gründen. Die Belastungsgrenze der Membranen lag bei 80 bis 100 Torr, der Kompensationsdruck lag in den meisten Fällen unter dieser Grenze. Da die Ablesegenauigkeit bei  $\pm 1$  Torr lag, wäre der Fehler in einigen Fällen größer als 10 %. Benutzt man statt Hg- die Wassersäule, so wird dieser Fehler um den Faktor 13,6 ( Dichteverhältnis Hg zu Wasser ) herabgesetzt.

## 6. Die Ergebnisse

### 6.1 Die binäre isotone Osmose

Bei dieser Untersuchungsreihe wurden die Systeme K-Sal/Li-Sal, K-Sal/Na-Sal und Na-Sal/Li-Sal untersucht.

Die Konzentrationswerte zur Herstellung der isotonen Lösungen wurden dem Diagramm 4 entnommen.

Insgesamt wurde jedes System bei fünf verschiedenen Konzentrationen untersucht. Der Einfachheit halber geben wir hier nur die Konzentrationswerte der von uns willkürlich als Bezugslösung gewählten Na-Sal-Lösungen an:

0,05 n, 0,10 n, 0,20 n, 0,50 n und 1,00 n.

#### 6.1.1 Der Wasserstrom

Im Kapitel 3.4.10 fanden wir für den Wasserstrom die Beziehung:

$$D \cdot J_L = -D_{13} \text{grad} p_{1,A}^L + D_{23} \text{grad} p_{2,A}^L - 2D_{33} ( \text{grad} p_L^L + \text{grad} p_L^P )$$

( 3.64 )

Für die Hauptdeterminante erhalten wir

$$D = - \frac{R_1^*}{c_L} \cdot D_{13} + \frac{R_2^*}{c_L} \cdot D_{23} + 2 \frac{\sum_{i=1}^N R_i \cdot c_i}{c_L^2} \cdot D_{33}$$

( 6.1 )

Für die Nebendeterminante erhalten wir

$$D_{33} = \left[ \frac{R_1}{c_1} + \frac{R_A}{c_A} \right] \cdot \left[ \frac{R_2}{c_2} + \frac{R_A}{c_A} \right] - \left[ \frac{R_A}{c_A} \right]^2 = \frac{R_1 \cdot R_2}{c_1 \cdot c_2} + \frac{R_A}{c_A} \cdot \left[ \frac{R_1}{c_1} + \frac{R_2}{c_2} \right] \quad (6.2)$$

$$D_{23} = - \frac{R_2^*}{c_L} \cdot \left[ \frac{R_1}{c_1} + \frac{R_A}{c_A} \right] + \frac{R_1^*}{c_L} \cdot \frac{R_A}{c_A} \quad (6.3)$$

Wegen  $R_1^* = R_1 + R_A$  und  $R_2^* = R_2 + R_A$  erhalten wir

$$D_{23} = \frac{1}{c_L} \cdot \left\{ \frac{R_A}{c_A} (R_1 - R_2) - \frac{R_1 R_2}{c_1} - \frac{R_A R_1}{c_1} \right\} \quad (6.4)$$

und schließlich, wegen  $c_A = c_1 + c_2$  (6.5)

folgt aus (6.4) :

$$D_{23} = \frac{1}{c_L} \cdot \left\{ \frac{R_A}{c_A} \cdot \left[ R_1 - R_2 - R_1 - \frac{R_1 c_2}{c_1} \right] - \frac{R_1 R_2}{c_1} \right\} \quad (6.6) \quad \text{oder}$$

$$D_{23} = - \frac{1}{c_L} \left\{ \frac{R_1 R_2}{c_1} + \frac{R_A}{c_A} (R_2 + \frac{R_1 c_2}{c_1}) \right\} \quad (6.7) \quad \text{oder}$$

$$D_{23} = - \frac{c_2}{c_L} \left\{ \frac{R_1 R_2}{c_1 c_2} + \frac{R_A}{c_A} \cdot \left[ \frac{R_1}{c_1} + \frac{R_2}{c_2} \right] \right\} \quad (6.8)$$

Der Vergleich von Gl. (6.8) mit Gl. (6.2) ergibt :

$$D_{23} = - \frac{c_2}{c_L} D_{33} \quad (6.9)$$

Analogerweise erhalten wir

$$D_{12} = \frac{c_1}{c_L} D_{33} \quad (6.10)$$

Wir setzen nun (6.9) und (6.10) in (6.1) ein und

erhalten:

$$D = \frac{2 \cdot \sum_{i=1}^N R_i c_i - R_1^* c_1 - R_2^* c_2}{c_L^2} D_{33} \quad (6.11)$$

Setzen wir nun ( 6.9 ) , ( 6.10 ) und ( 6.11 ) in Gl. ( 3.64 ) ein und beachten, daß bei der isotonen Osmose  $\text{grad} p_L = 0$  ist, so erhalten wir:

$$J_L = \frac{-2 c_L}{2 \sum_{i=1}^N c_i R_i - c_1 R_1^* - c_2 R_2^*} \left[ \frac{1}{2} \cdot c_1^m \cdot \text{grad} p_{1,A}^L + \frac{1}{2} \cdot c_2^m \cdot \text{grad} p_{2,A}^L + \text{grad} p_L^P \right] \quad (6.12)$$

In Gl. ( 6.12 ) erscheinen die Gradienten der chemischen Potentiale der Außenlösungen und die Ionenkonzentrationen in der Membran. Letztere wollen wir nun als Funktionen der Außenkonzentrationen darstellen.

Wie setzen nun  $c_1^m = F_1 \cdot c_1^L \quad (6.13)$

und  $c_2^m = F_2 \cdot c_2^L \quad (6.14)$

in ( 6.12 ) ein und beachten dabei, daß für ein isotones System die Gibbs-Duhem-Gleichung

$$\text{grad} p_{2,A}^L = - \frac{c_1^L}{c_2^L} \text{grad} p_{1,A}^L \quad (6.15) \quad \text{lautet,}$$

so erhalten wir

$$J_L = \frac{-2 \cdot c_L}{2 \cdot \sum_{i=1}^N c_i R_i - c_1 R_1^* - c_2 R_2^*} \left[ \frac{1}{2} \cdot c_1^L \cdot (F_1 - F_2) \cdot \text{grad} p_{1,A}^L + \text{grad} p_L^P \right] \quad (6.16)$$

Mit  $\text{grad} P_L^P = \frac{dP_L^P}{dx}$  ( 6.17 ) und

$$c_1^L \cdot \text{grad} P_{1,A}^L = R \cdot T \cdot \frac{dc_1^L}{dx} \quad ( 6.18 )$$

erhalten wir schließlich

$$J_L = \frac{-2 \cdot c_L}{2 \cdot \sum c_i R_i - c_1 R_1^* - c_2 R_2^*} \left[ \frac{1}{2} \cdot \frac{P \cdot T}{d} (\bar{r}_1 - \bar{r}_2) \Delta c_1^L + \frac{\Delta P_L^P}{d} \right] \quad ( 6.19 )$$

Wobei  $d$  die Membrandicke bedeutet.

### 6.1.2 Die Permeation

Den Einfluß des hydrostatischen Druckgradienten können wir auf eine einfache Weise bestimmen, indem wir in Gl. ( 6.19 )

$\Delta c_1^L = 0$  setzen. Danach verschwindet der erste Term in den Klammern und wir erhalten:

$$J_L \Big|_{\Delta c_1^L = 0} = \frac{-2 \cdot c_L}{2 \cdot \sum c_i R_i - c_1 R_1^* - c_2 R_2^*} \cdot \frac{\Delta P_L^P}{d} \quad ( 6.20 )$$

Hieraus folgt:

$$\frac{d \cdot J_L}{\Delta P_L^P} \Big|_{\Delta c_1^L = 0} = \frac{-2 c_L}{2 \sum c_i R_i - c_1 R_1^* - c_2 R_2^*} = \frac{D_H}{V_L} = \frac{1}{R_L} \quad ( 6.21 )$$

Wegen  $c_L \cdot V_L \approx 1$  ( 6.22 ) (  $V_L$  = Molvolumen des Was-

ers ) erhalten wir:

$$D_H = \frac{-2}{2 \Delta p_L^2 - 2 \Delta p_L^* - 2 \Delta p_L^{**}} \cdot \frac{V_L}{\Delta p_L} \quad (6.23)$$

Aus ( 6.21 ) entnehmen wir schließlich die Beziehung

$$D_H = \frac{V_L}{R_L} \quad (6.24)$$

$R_L$  ist der Reibungskoeffizient des Wassers.

Mit  $D_H$  wird die hydrodynamische Permeation bezeichnet und stellt ein Maß für die Wasserdurchlässigkeit der Membran dar. Bei künstlichen Membranen wird die hydrodynamische Permeation folgendermaßen bestimmt:

Die geeignet beladene Membran wird in die Zelle gespannt und beide Zellhälften werden mit Wasser gefüllt. Dadurch ist  $\text{grad} p_L = 0$  und  $\Delta C_1^L = 0$ . Anschließend wird der hydrostatische Druck stufenweise variiert und der jeweilige Wasserstrom gemessen. Aus der Formel ( 6.23 ) wird schließlich  $D_H$  errechnet.

Bei einer Schweinsblasenmembran ist die Elektrolytaufnahme und die Haftstelleninduktion von der Konzentration der Außenlösungen abhängig. Bei unserem Meßverfahren ist nicht nur  $\text{grad} p_L = 0$  und  $\Delta C_1^L = 0$  zu beachten, sondern auch, daß die Stoffeigenschaften der beiden Lösungen identisch sind. Zur weiteren Bestimmung der Wasser- und Ionenströme. Dies kann erreicht werden, indem statt Wasser dieselbe Mischung als Gleich-

chen Teilen der jeweiligen Elektrolytlösungen in beiden Zellhälften einführt. Anschließend verfährt man wie bei den künstlichen Membranen.

### 6.1.3 Der Kompensationsdruck

Durch Anlegen eines äußeren Druckgradienten  $P_L^P$  kann man Betrag und Richtung des Osmosestromes beliebig variieren. Derjenige Druck  $P_K$  bei dem der Osmosestrom verschwindet, wird als Kompensationsdruck bezeichnet.

Unter Berücksichtigung von Gl. ( 6.23 ) können wir im Fall der isotonen Osmose schreiben:

$$J_L = \frac{c_L}{2} \cdot D_H \cdot (F_1 - F_2) \cdot C_1^L \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L + c_L \cdot D_H \cdot \text{grad} P_L^P \quad (6.25)$$

Für  $\text{grad} P_L^P = 0$  erhalten wir

$$J_L \Big|_{\text{grad} P_L^P = 0} = \frac{c_L}{2} D_H \cdot (F_1 - F_2) \cdot C_1^L \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L \quad (6.26)$$

und für  $J_L = 0$  erhalten wir

$$J_L = 0 = \frac{c_L}{2} D_H \cdot (F_1 - F_2) \cdot C_1^L \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L + c_L \cdot D_H \cdot \text{grad} P_L^K \quad (6.27)$$

Ziehen wir Gl. ( 6.27 ) von ( 6.26 ) ab, so erhalten wir:

$$J_L \Big|_{\text{grad} P_L^P = 0} = - c_L \cdot D_H \cdot \text{grad} P_L^K \quad (6.28)$$

Mit  $\text{grad} P_L^K = \frac{\Delta P_L^K}{d}$  erhalten wir schließlich:

$$\Delta P_L^K = - \frac{J_L \Big|_{\text{grad} P_L^P = 0}}{c_L \cdot D_H} \cdot d \quad (6.29)$$

Der Kompensationsdruck konnte in den meisten Fällen experimentell direkt ermittelt werden. Dort, wo aufgrund der geringen mechanischen Belastbarkeit der biologischen Membranen es nicht möglich war hohe hydrostatische Druckgradienten anzulegen, haben wir den Kompensationsdruck durch Extrapolation ermittelt (s. Diagr. 5, 6, 7) .

In den Tabellen VI bis VIII sind in Spalte 1 und 2 die außen angelegten Konzentrationen und der angelegte Druck aufgetragen. In der dritten Spalte sind die Wasserströme und in den Spalten 4 und 5 die Werte für die mittlere hydrodynamische Permeation  $\bar{D}_H$  und mittleren Reibungskoeffizienten des Wassers  $\bar{R}_L$  aufgetragen. In der Spalte 6 ist schließlich der Kompensationsdruck aufgetragen.

Die Experimente haben die durch die Beziehung (6.25) geforderte lineare Abhängigkeit des Wasserstroms von dem außen angelegten Druck innerhalb der Fehlergrenze bestätigt, wie die Diagramme 5, 6, 7 zeigen.

In den Diagrammen 8, 9 und 10 sind die Werte für die mittlere hydrodynamische Permeation gegen die Außenkonzentration aufgetragen.

In den Diagrammen 11, 12 und 13 sind die Werte für den mittleren Reibungskoeffizienten des Wassers gegen die Außenkonzentration aufgetragen. In den Diagrammen 14, 15 und 16 sind die Wasserströme gegen die Außenkonzentration aufgetragen. Im Diagramm 17 ist schließlich der Kompensationsdruck als Funktion des Wasserstroms aufgetragen.

Tabelle VI

Binäre isotone Osmose

System: K-Sal/ Na-Sal

| C                                 | P                         | $J_L$                                                   | $\bar{D}_H$                                              | $\bar{R}_L$                                                            | $P_K$                     |
|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$ | cm-H <sub>2</sub> O-Säule | $10^{-7} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $10^{-6} \frac{\text{cm}^5}{\text{VA} \cdot \text{s}^2}$ | $10^6 \frac{\text{VA} \cdot \text{s}^2}{\text{Mol} \cdot \text{cm}^2}$ | cm-H <sub>2</sub> O-Säule |
| 0,05                              | 0,0                       | 0,22                                                    | 3,10                                                     | 5,8                                                                    | 5,0                       |
|                                   | 2,5                       | 0,14                                                    |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 5,0                       | -0,01                                                   |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 7,5                       | -0,12                                                   |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 10,0                      | -0,28                                                   |                                                          |                                                                        |                           |
| 0,10                              | 0,0                       | 0,43                                                    | 3,00                                                     | 6,0                                                                    | 11,0                      |
|                                   | 5,0                       | 0,27                                                    |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 7,5                       | 0,21                                                    |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 10,0                      | 0,04                                                    |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 15,0                      | -0,24                                                   |                                                          |                                                                        |                           |
| 0,20                              | 0,0                       | 0,76                                                    | 2,90                                                     | 6,2                                                                    | 13,0                      |
|                                   | 5,0                       | 0,55                                                    |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 10,0                      | 0,31                                                    |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 15,0                      | 0,10                                                    |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 20,0                      | -0,14                                                   |                                                          |                                                                        |                           |
| 0,50                              | 0,0                       | 1,50                                                    | 2,30                                                     | 6,4                                                                    | 35,0                      |
|                                   | 10,0                      | 1,10                                                    |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 20,0                      | 0,61                                                    |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 30,0                      | 0,20                                                    |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 40,0                      | -0,55                                                   |                                                          |                                                                        |                           |

Fortsetzung von Tabelle VI

| C                                 | P                         | $J_L$                                                   | $\bar{D}_H$                                              | $\bar{R}_L$                                                            | $P_K$                     |
|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$ | cm-H <sub>2</sub> O-Säule | $10^{-7} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $10^{-6} \frac{\text{cm}^5}{\text{VA} \cdot \text{s}^2}$ | $10^6 \frac{\text{VA} \cdot \text{s}^2}{\text{Mol} \cdot \text{cm}^2}$ | cm-H <sub>2</sub> O-Säule |
| 1,00                              | 0,0                       | 2,40                                                    | 2,70                                                     | 6,6                                                                    | 57,0                      |
|                                   | 10,0                      | 2,00                                                    |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 20,0                      | 1,60                                                    |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 40,0                      | 0,70                                                    |                                                          |                                                                        |                           |
|                                   | 60,0                      | -0,13                                                   |                                                          |                                                                        |                           |

Tabelle VII

Binäre isotone Osmose

System: Na-Sal/ Li-Sal

| C                   | P                         | J <sub>L</sub>                     | $\bar{D}_H$                         | $\bar{R}_L$                                | P <sub>K</sub>            |
|---------------------|---------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------|
| $\frac{mval}{cm^3}$ | cm-H <sub>2</sub> O-Säule | $10^{-7} \frac{Mol}{cm^2 \cdot s}$ | $10^{-6} \frac{cm^5}{VA \cdot s^2}$ | $10^6 \frac{VA \cdot s^2}{Mol \cdot cm^2}$ | cm-H <sub>2</sub> O-Säule |
| 0,05                | 0,0                       | 1,00                               | 3,15                                | 5,70                                       | 20,0                      |
|                     | 5,0                       | 0,76                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 10,0                      | 0,49                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 15,0                      | 0,29                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 20,0                      | 0,03                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 25,0                      | -0,23                              |                                     |                                            |                           |
| 0,10                | 0,0                       | 1,80                               | 3,10                                | 5,80                                       | 34,0                      |
|                     | 5,0                       | 1,60                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 10,0                      | 1,30                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 20,0                      | 0,85                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 30,0                      | 0,30                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 40,0                      | -0,30                              |                                     |                                            |                           |
| 0,20                | 0,0                       | 2,70                               | 3,05                                | 5,90                                       | 53,0                      |
|                     | 10,0                      | 2,25                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 20,0                      | 1,75                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 30,0                      | 1,30                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 40,0                      | 0,85                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 50,0                      | 0,35                               |                                     |                                            |                           |
| 0,50                | 0,0                       | 5,70                               | 2,00                                | 6,00                                       | 120,0                     |
|                     | 10,0                      | 5,20                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 20,0                      | 4,75                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 40,0                      | 3,75                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 60,0                      | 2,80                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 80,0                      | 1,95                               |                                     |                                            |                           |

Fortsetzung von Tabelle VII

| C                                 | P                             | $J_L$                                                | $\bar{D}_H$                                           | $\bar{R}_L$                                                            | $P_K$                         |
|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$ | cm-H <sub>2</sub> O-<br>Säule | $10^7 \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $10^6 \frac{\text{cm}^5}{\text{VA} \cdot \text{s}^2}$ | $10^6 \frac{\text{VA} \cdot \text{s}^2}{\text{Mol} \cdot \text{cm}^2}$ | cm-H <sub>2</sub> O-<br>Säule |
| 1,00                              | 0,0                           | 9,50                                                 | 2,95                                                  | 6,10                                                                   | 210,0                         |
|                                   | 10,0                          | 9,00                                                 |                                                       |                                                                        |                               |
|                                   | 20,0                          | 8,50                                                 |                                                       |                                                                        |                               |
|                                   | 40,0                          | 7,60                                                 |                                                       |                                                                        |                               |
|                                   | 60,0                          | 6,65                                                 |                                                       |                                                                        |                               |
|                                   | 80,0                          | 5,75                                                 |                                                       |                                                                        |                               |

Tabelle VIII

Binäre isotone Osmose

System: K-Sal/ Li-Sal

| C                   | P                         | $J_L$                              | $\bar{D}_H$                         | $\bar{R}_L$                                | $P_K$                     |
|---------------------|---------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------|
| $\frac{mval}{cm^3}$ | cm-H <sub>2</sub> O-Säule | $10^{-7} \frac{Mol}{cm^2 \cdot s}$ | $10^{-6} \frac{cm^5}{VA \cdot s^2}$ | $10^6 \frac{VA \cdot s^2}{Mol \cdot cm^2}$ | cm-H <sub>2</sub> O-Säule |
| 0,05                | 0,0                       | 1,30                               | 3,25                                | 5,54                                       | 24,0                      |
|                     | 5,0                       | 1,00                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 10,0                      | 0,75                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 15,0                      | 0,50                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 20,0                      | 0,15                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 25,0                      | -0,08                              |                                     |                                            |                           |
| 0,10                | 0,0                       | 2,46                               | 3,20                                | 5,60                                       | 47,0                      |
|                     | 5,0                       | 2,25                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 10,0                      | 1,90                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 20,0                      | 1,45                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 30,0                      | 0,90                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 50,0                      | -0,20                              |                                     |                                            |                           |
| 0,20                | 0,0                       | 3,50                               | 3,15                                | 5,70                                       | 68,0                      |
|                     | 10,0                      | 3,05                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 20,0                      | 2,45                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 40,0                      | 1,40                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 60,0                      | 0,45                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 80,0                      | -0,55                              |                                     |                                            |                           |
| 0,50                | 0,0                       | 7,40                               | 3,10                                | 5,80                                       | 148,0                     |
|                     | 10,0                      | 6,85                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 20,0                      | 6,40                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 40,0                      | 5,45                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 60,0                      | 4,35                               |                                     |                                            |                           |
|                     | 80,0                      | 3,35                               |                                     |                                            |                           |

Fortsetzung von Tabelle VIII

| C                                 | P                             | J <sub>L</sub>                                          | $\bar{D}_H$                                              | $\bar{R}_L$                                                            | P <sub>K</sub>                |
|-----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$ | cm-H <sub>2</sub> O-<br>Säule | $10^{-7} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $10^{-6} \frac{\text{cm}^5}{\text{VA} \cdot \text{s}^2}$ | $10^6 \frac{\text{VA} \cdot \text{s}^2}{\text{Mol} \cdot \text{cm}^2}$ | cm-H <sub>2</sub> O-<br>Säule |
| 1,00                              | 0,0                           | 11,40                                                   | 3,05                                                     | 5,90                                                                   | 235,0                         |
|                                   | 10,0                          | 10,85                                                   |                                                          |                                                                        |                               |
|                                   | 20,0                          | 10,40                                                   |                                                          |                                                                        |                               |
|                                   | 40,0                          | 9,30                                                    |                                                          |                                                                        |                               |
|                                   | 60,0                          | 8,40                                                    |                                                          |                                                                        |                               |
|                                   | 80,0                          | 7,35                                                    |                                                          |                                                                        |                               |



Diagr. 5. Isotone Osmose

System: K-Sal/ Na-Sal

Wasserstrom als Funktion des Druckes

Parameter: Konzentration

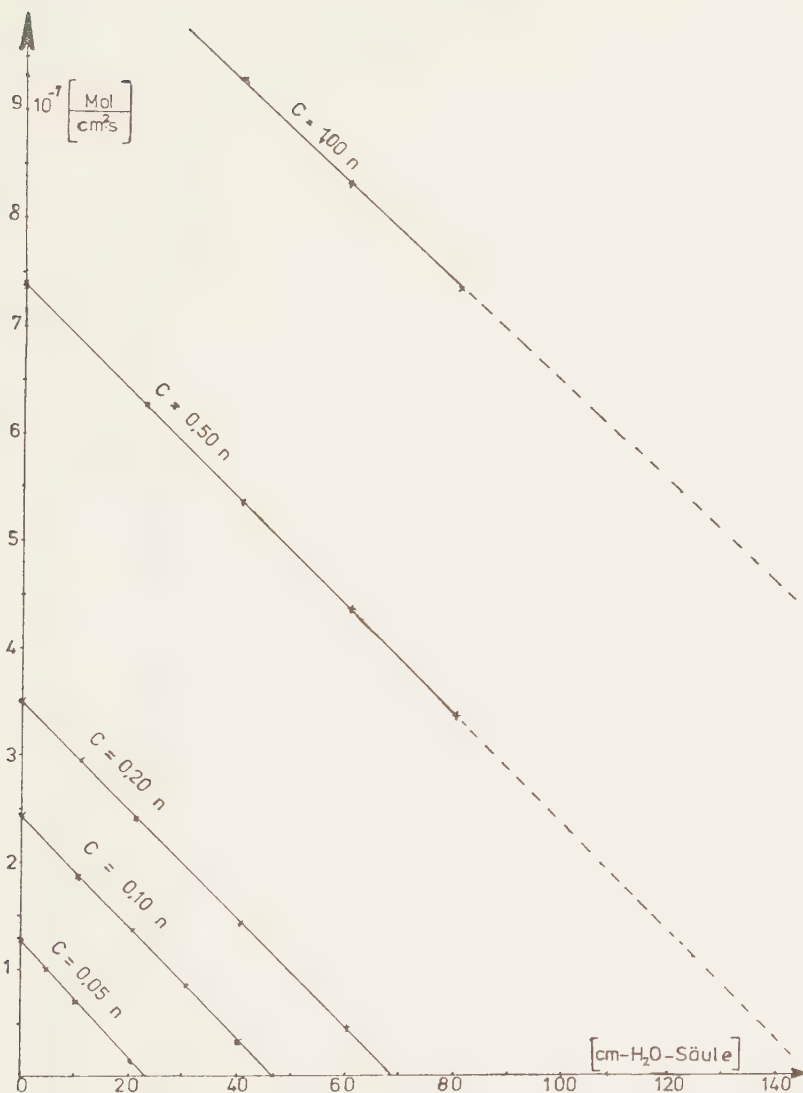


Diagr. 6. Isotone Osmose

System: Na-Sal/ Li-Sal

Wasserstrom als Funktion des Druckes

Parameter: Konzentration



Diagr. 7. Isotone Osmose

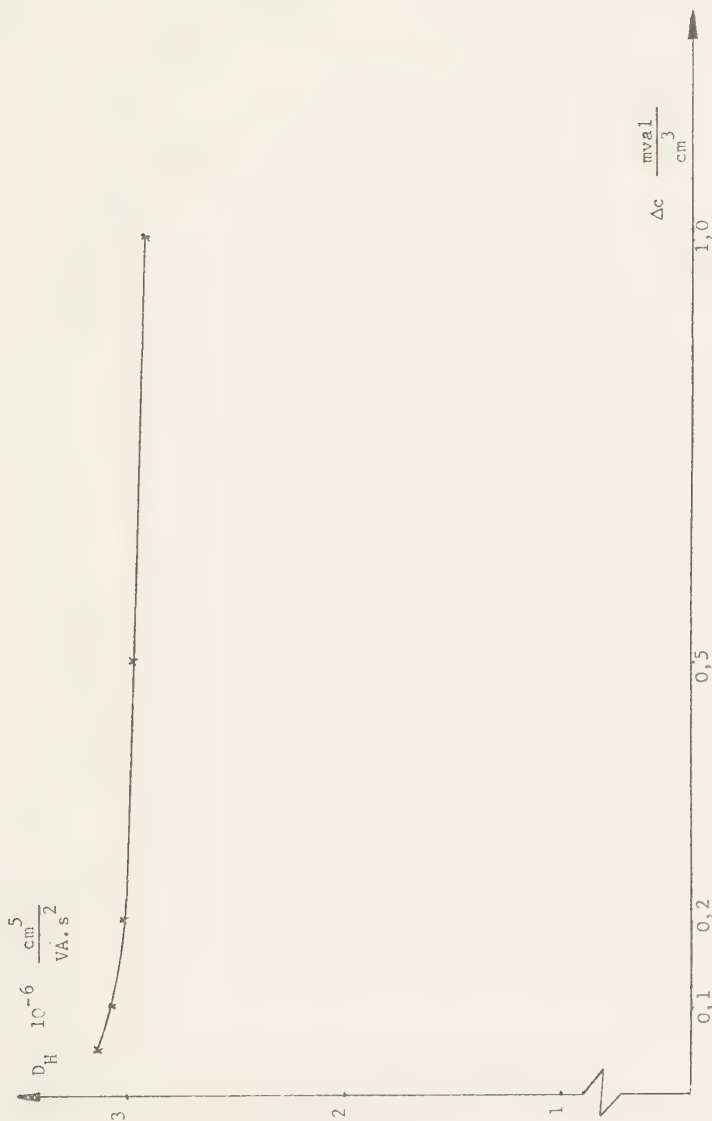
System: K-Sal/ Li-Sal

Y-Achse: osmotischer Druck als Funktion des Druckes

X-Achse: Konzentration



Diagr. 8 . Isotone Osmose. System: K-Sal/Na-Sal  
Permeation als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



Diagr. 9 . Isotone Osmose. System: Na-Sal/Li-Sal

Permeation als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



Diagr. 10. Isotone Osmose. System: K-Sal/Li-Sal

Permeation als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



Diagr. 11. Isotone Osmose. System: K-Sal/Na-Sal

Reibungskoeffizient des Wassers als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



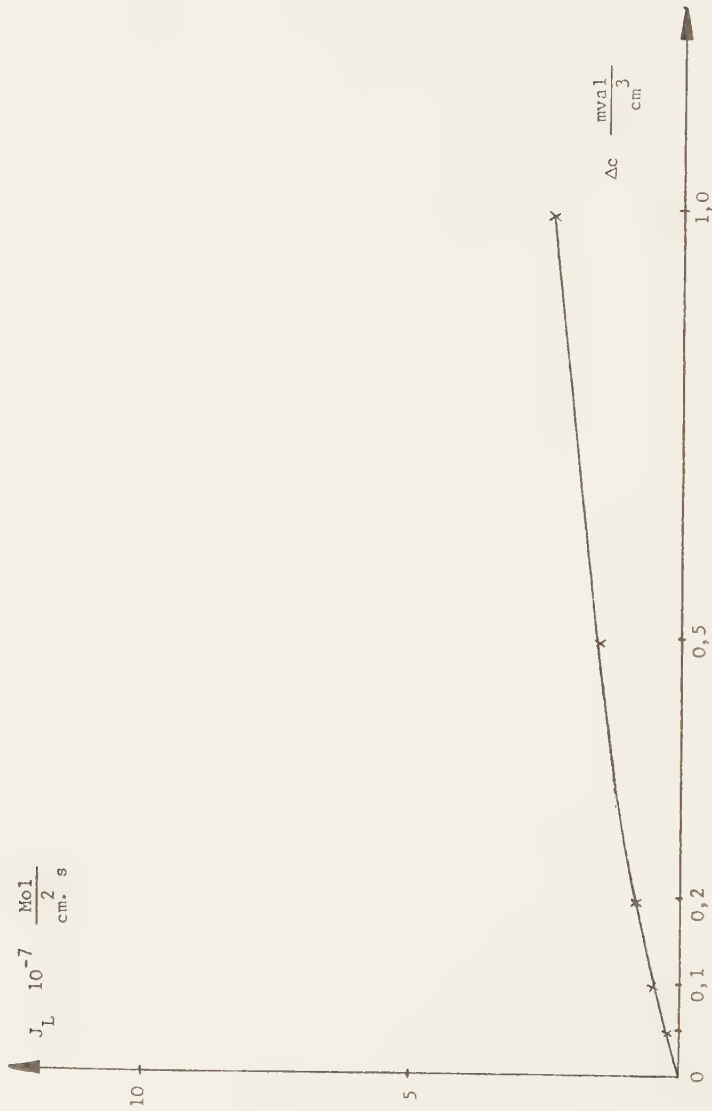
Diagr. 12. Isotone Osmose. System: Na-Sal/Li-Sal

Reibungskoeffizient des Wassers als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



Diagr. 13. Isotone Osmose. System: K-Sal/Li-Sal

Reibungskoeffizient des Wassers als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



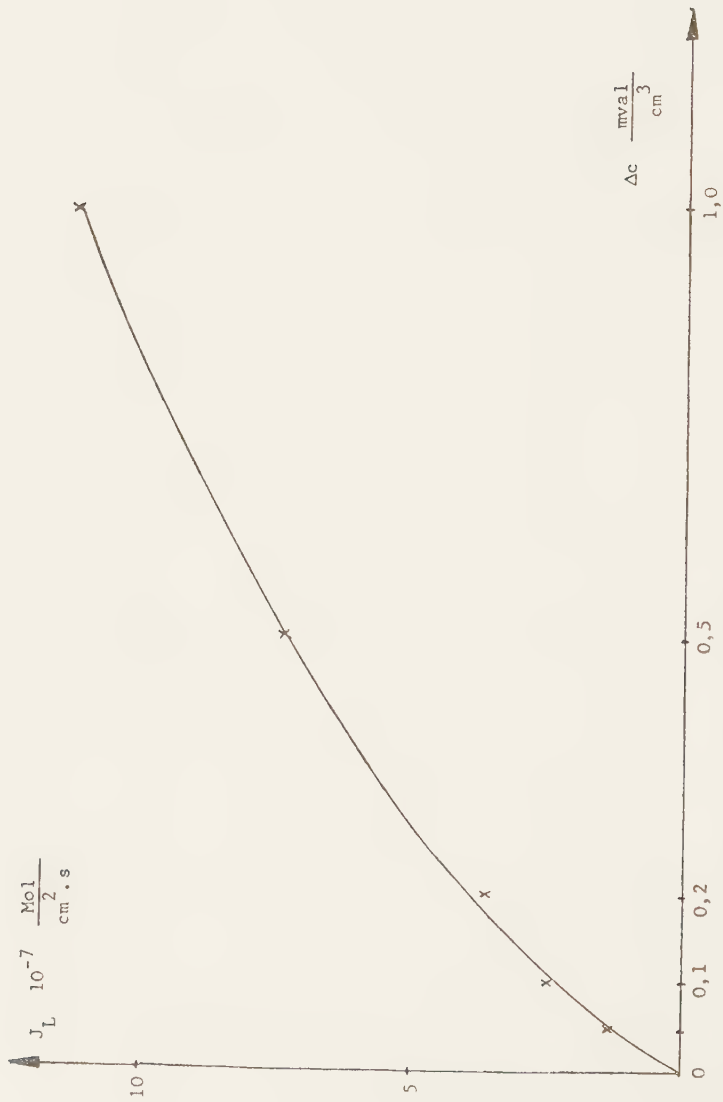
Diagr. 14. Isotone Osmose. System: K-Sal/Na-Sal

Wasserstrom als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



Diagr. 15. Isotone Osmose. System: Na-Sal/Li-Sal

Wasserstrom als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



Diagr. 16. Isotone Osmose. System: K-Sal/Li-Sal

Wasserstrom als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



Fig. 17. 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 841. 842. 843. 844. 845. 846. 847. 848. 849. 850. 851. 852. 853. 854. 855. 856. 857. 858. 859. 860. 861. 862. 863. 864. 865. 866. 867. 868. 869. 870. 871. 872. 873. 874. 875. 876. 877. 878. 879. 880. 881. 882. 883. 884. 885. 886. 887. 888. 889. 890. 891. 892. 893. 894. 895. 896. 897. 898. 899. 900. 901. 902. 903. 904. 905. 906. 907. 908. 909. 910. 911. 912. 913. 914. 915. 916. 917. 918. 919. 920. 921. 922. 923. 924. 925. 926. 927. 928. 929. 930. 931. 932. 933. 934. 935. 936. 937. 938. 939. 940. 941. 942. 943. 944. 945. 946. 947. 948. 949. 950. 951. 952. 953. 954. 955. 956. 957. 958. 959. 960. 961. 962. 963. 964. 965. 966. 967. 968. 969. 970. 971. 972. 973. 974. 975. 976. 977. 978. 979. 980. 981. 982. 983. 984. 985. 986. 987. 988. 989. 990. 991. 992. 993. 994. 995. 996. 997. 998. 999. 1000.

Konzentrationsdruck als Funktion der Wasserströme.

# 6.1.4 Der Ionenstrom

Im Kapitel 3.4.10 fanden wir für den Ionenstrom die Beziehung

$$D \cdot J_1 = -\text{grad} p_{1,A}^L \cdot D_{11} + \text{grad} p_{2,A}^L \cdot D_{21} - 2 \left( \text{grad} p_L^L + V_L \cdot \text{grad} \phi_L^D \right) \cdot D_{31} \quad (3.65)$$

Wir berechnen zunächst die Unterdeterminanten  $D_{11}$ ,  $D_{21}$  und

$D_{31}$

$$\begin{aligned} D_{11} &= \left[ \frac{R_2}{c_2} + \frac{R_A}{c_A} \right] \cdot \frac{2 \sum_{i=1}^N c_i R_i}{c_L^2} - \frac{R_2^{*2}}{c_L^2} \quad (6.30) \\ &= \left[ \frac{c_2 R_2^* + c_1 R_2}{c_2 \cdot c_A} \right] \left[ \frac{2 \sum_{i=1}^N c_i R_i - c_1 R_1^* - c_2 R_2^*}{c_L^2} \right] + \\ &\quad + \frac{(c_2 R_2^* + c_1 R_2) \cdot (c_1 R_1^* + c_2 R_2^*) - c_2 c_A R_2^{*2}}{c_2 \cdot c_A \cdot c_L^2} \\ &= \left[ \frac{c_2 R_2^* + c_1 R_2}{c_2 \cdot c_A} \right] \frac{D}{D_{33}} + \frac{c_1}{c_L^2} \left[ \frac{c_2 R_1^* R_2^* + c_1 R_2 R_1^* + c_2 R_2^* R_2 - c_2 R_2^{*2}}{c_2 \cdot c_A} \right] \\ &= \left[ \frac{c_2 R_2^* + c_1 R_2}{c_2 \cdot c_A} \right] \frac{D}{D_{33}} + \frac{c_1}{c_L^2} \left[ \frac{c_2 R_2^* (R_1^* + R_2 - R_2^*) + c_1 R_2 R_1^*}{c_2 \cdot c_A} \right] \\ &= \left[ \frac{c_2 R_2^* + c_1 R_2}{c_2 \cdot c_A} \right] \frac{D}{D_{33}} + \frac{c_1}{c_L^2} \left[ \frac{c_2 R_2^* R_1 + c_1 R_2 R_1^*}{c_2 \cdot c_A} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 D_{11} &= \left[ \frac{c_2 R_2^* + c_1 R_2}{c_2 c_A} \right] \cdot \frac{D}{D_{33}} + \frac{c_1}{c_L^2} \left[ \frac{c_2 R_1 R_2 + c_2 R_1 R_A + c_1 R_1 R_2 + c_1 R_2 R_A}{c_2 \cdot c_A} \right] \\
 &= \left[ \frac{c_2 R_2^* + c_1 R_2}{c_2 \cdot c_A} \right] \cdot \frac{D}{D_{33}} + \frac{c_1}{c_L^2} \left[ \frac{R_1 R_2 c_A + R_A \cdot (c_1 R_2 + c_2 R_1)}{c_2 \cdot c_A} \right] \\
 &= \left[ \frac{c_2 R_2^* + c_1 R_2}{c_2 \cdot c_A} \right] \cdot \frac{D}{D_{33}} + \frac{c_1^2}{c_L^2} \left[ \frac{R_1 R_2}{c_1 c_2} + \frac{R_A}{c_A} \cdot \left[ \frac{R_1}{c_1} + \frac{R_2}{c_2} \right] \right] \\
 D_{11} &= \left[ \frac{c_2 R_2^* + c_1 R_2}{c_2 \cdot c_A} \right] \cdot \frac{D}{D_{33}} + \frac{c_1^2}{c_L^2} \cdot D_{33} \quad (6.31)
 \end{aligned}$$

Bei dieser Berechnung haben wir die Beziehungen  $R_i^* = R_i + R_A$ ,

$c_A = c_1 + c_2$  sowie (6.11) berücksichtigt.

Analogerweise erhalten wir

$$D_{21} = \frac{R_A}{c_A} \cdot \frac{D}{D_{33}} - \frac{c_1 \cdot c_2}{c_L^2} \cdot D_{33} \quad (6.32)$$

$$\text{und } D_{31} = \frac{c_1}{c_L} \cdot D_{33} \quad (6.33)$$

Wir setzen nun (6.31), (6.32), (6.33) sowie  $\text{grad} \mu_L = 0$  in (3.65) ein. Unter Berücksichtigung von (6.11), (6.13) (6.14) und der Gibbs-Duhem-Gleichung

$$\text{grad} \mu_{2,A}^L = - \frac{c_1^L}{c_2^L} \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L \quad (6.34)$$

erhalten wir:

$$J_1 = -c_1^L \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L \left[ \frac{\frac{C_2}{C_1} F_2 \cdot R_2^* + F_1 \cdot R_2 + F_2 \cdot R_A}{R_1^* \cdot R_2 + \frac{C_2}{C_1} \frac{F_2}{F_1} R_1 \cdot R_2^*} - \frac{c_L}{2} (F_1 - F_2) D_H \frac{c_1^m}{c_L} \right] \\ + c_L \cdot D_H \cdot \frac{c_1^m}{c_L} \cdot \text{grad} P_L^P \quad (6.35)$$

Wir wollen nun zeigen daß der zweite Term im Klammern vernachlässigt werden kann. Dazu setzen wir in (6.16)  $\text{grad} P_L^P = 0$  ein, beachten dabei (6.23) und erhalten:

$$J_L = \frac{c_L}{2} \cdot D_H \cdot (F_1 - F_2) \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L \quad (6.36)$$

Hieraus folgt:

$$J_1 = - \frac{\frac{C_2}{C_1} F_2 \cdot R_2^* + F_1 \cdot R_2 + F_2 \cdot R_A}{R_1^* \cdot R_2 + \frac{C_2}{C_1} \frac{F_2}{F_1} R_1 \cdot R_2^*} c_1^L \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L + \frac{c_1^m}{c_L} J_L + \\ + c_L \cdot D_H \cdot \frac{c_1^m}{c_L} \cdot \text{grad} P_L^P \quad (6.37)$$

Wegen der geringen Elektrolytaufnahme und der großen Quellfähigkeit der Membran ist jedoch  $c_1^m/c_L \approx 2 \cdot 10^{-3} [\text{val} \cdot \text{Mol}^{-1}]$

Das Produkt  $J_L \cdot \frac{c_1^m}{c_L}$  in (6.37) wird also

$2 \cdot 10^{-10} \cdot \left[ \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right]$  d.h. also ca. 2 % der gemessenen Ionen-

ströme und liegt damit innerhalb der Fehlergrenze.

Wir können also anstatt (6.35 )

$$J_1 = - \frac{\frac{C_2}{C_1} \cdot F_2 \cdot R_2^* + F_1 \cdot R_2 + F_2 \cdot R_A}{R_1^* \cdot R_2 + \frac{C_2}{C_1} \cdot \frac{F_2}{F_1} \cdot R_1 \cdot R_2^*} C_1^L \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L + c_L \cdot D_H \cdot \frac{c_1^m}{c_L} \cdot \text{grad} p_L^P$$

( 6.38 )

schreiben.

Gl. ( 6.38 ) fordert eine lineare Abhängigkeit des Ionenstroms von der außen angelegten hydrostatischen Druckdifferenz.

Setzen wir nun in ( 6.38 )  $\Delta C_1 = 0$  ein ( Im Experiment heißt es dieselbe Elektrolyt-Lösung in beiden Zellhälfen ), so erhalten wir:

$$J_1 \Big|_{\Delta C_1 = 0} = c_L \cdot D_H \cdot \frac{c_1^m}{c_L} \cdot \frac{\Delta p_L^P}{d}$$

( 6.39 )

In unseren Experimenten haben wir aus Sicherheitsgründen Druckdifferenzen bis 100-cm-Wassersäule verwendet. Beim Anlegen der maximalen Druckdifferenz errechnen wir gem. ( 6.39 )

einen Ionenstrom von  $3 \cdot 10^{-11} \left[ \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right]$ . Dieser Wert ent-

spricht ca. 1 % der kleinsten, von uns gemessenen Ionenströme und kann daher vernachlässigt werden.

In den Tabellen IX bis XI sind in den Spalten 1 und 2 die außen angelegten Konzentrationen und die hydrostatischen Druckdifferenzen aufgetragen. In der dritten Spalte sind die Wasserströme und in den Spalten 4 und 5 die zugeordneten Ionenströme aufgetragen. In den Spalten 6 und 7 sind schließ-

lich die Verhältnisse von Wasser- zu Ionenstrom aufgetragen. In den Diagrammen 18 bis 20 sind die Ionenströme gegen die außen angelegten hydrostatischen Druckdifferenz aufgetragen. Darin erkennt man, daß die Ionenströme unabhängig von der Druckdifferenz sind.

In den Diagrammen 21 bis 23 sind die Ionenströme gegen die außen angelegten Konzentrationsdifferenz aufgetragen. Darin erkennt man, innerhalb der Fehlergrenze, eine lineare Abhängigkeit der Ionenströme von der Konzentrationsdifferenz.

Im Diagramm 24 sind schließlich die Ionenströme gegen den natürlichen Logarithmus der Konzentrationsdifferenz aufgetragen.

TABELLE IX

Isotone Osmose

Ionenströme als Funktion des Druckes.

System: K-Sal/ Na-Sal

| C<br>$\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$ | P<br>cm-H <sub>2</sub> O-<br>Säule | $J_L$<br>$10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $J_K$<br>$10^{-8} \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $J_{Na}$<br>$10^{-8} \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $J_L / J_K$<br>$\frac{\text{mol}}{\text{val}}$ | $J_L / J_{Na}$<br>$\frac{\text{mol}}{\text{val}}$ |
|----------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 0,05                                   | 0,0                                | 0,22                                                             | 0,50                                                             | 0,30                                                                | 3,6                                            | 2,7                                               |
|                                        | 2,5                                | 0,14                                                             | 0,60                                                             | 0,80                                                                | 2,3                                            | 1,7                                               |
|                                        | 5,0                                | -0,01                                                            | 0,60                                                             | 0,80                                                                | -0,1                                           | -0,1                                              |
|                                        | 7,5                                | -0,12                                                            | 0,60                                                             | 0,80                                                                | -2,0                                           | -1,5                                              |
|                                        | 10,0                               | -0,23                                                            | 0,61                                                             | 0,80                                                                | -4,6                                           | -3,5                                              |
| 0,10                                   | 0,0                                | 0,43                                                             | 1,20                                                             | 1,60                                                                | 4,0                                            | 3,0                                               |
|                                        | 5,0                                | 0,27                                                             | 1,21                                                             | 1,60                                                                | 2,2                                            | 1,7                                               |
|                                        | 7,5                                | 0,21                                                             | 1,20                                                             | 1,53                                                                | 1,7                                            | 1,3                                               |
|                                        | 10,0                               | 0,04                                                             | 1,21                                                             | 1,60                                                                | 0,3                                            | 0,2                                               |
|                                        | 15,0                               | -0,24                                                            | 1,20                                                             | 1,60                                                                | -2,0                                           | -1,5                                              |
| 0,20                                   | 0,0                                | 0,76                                                             | 2,10                                                             | 2,60                                                                | 3,6                                            | 2,9                                               |
|                                        | 5,0                                | 0,55                                                             | 2,10                                                             | 2,60                                                                | 2,6                                            | 2,1                                               |
|                                        | 10,0                               | 0,31                                                             | 2,11                                                             | 2,60                                                                | 1,5                                            | 1,2                                               |
|                                        | 15,0                               | 0,10                                                             | 2,12                                                             | 2,61                                                                | 0,4                                            | 0,3                                               |
|                                        | 20,0                               | -0,14                                                            | 2,11                                                             | 2,61                                                                | -0,7                                           | -0,5                                              |
| 0,50                                   | 0,0                                | 1,50                                                             | 5,00                                                             | 5,70                                                                | 3,0                                            | 2,6                                               |
|                                        | 10,0                               | 1,10                                                             | 5,03                                                             | 5,71                                                                | 2,2                                            | 1,9                                               |
|                                        | 20,0                               | 0,61                                                             | 5,03                                                             | 5,70                                                                | 1,2                                            | 1,0                                               |
|                                        | 30,0                               | 0,20                                                             | 5,01                                                             | 5,69                                                                | 0,4                                            | 0,3                                               |
|                                        | 40,0                               | -0,25                                                            | 5,00                                                             | 5,72                                                                | -0,5                                           | -0,4                                              |

Fortsetzung von Tabelle IX

| c                   | P                         | $J_L$                              | $J_K$                              | $J_{Na}$                           | $J_L / J_K$       | $J_L / J_{Na}$    |
|---------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|
| $\frac{mval}{cm^3}$ | cm-H <sub>2</sub> O-Säule | $10^{-7} \frac{mol}{cm^2 \cdot s}$ | $10^{-8} \frac{val}{cm^2 \cdot s}$ | $10^{-8} \frac{val}{cm^2 \cdot s}$ | $\frac{mol}{val}$ | $\frac{mol}{val}$ |
| 1,00                | 0,0                       | 2,40                               | 9,20                               | 10,00                              | 2,6               | 2,4               |
|                     | 10,0                      | 2,00                               | 9,21                               | 10,00                              | 2,1               | 2,0               |
|                     | 20,0                      | 1,60                               | 9,20                               | 10,03                              | 1,7               | 1,6               |
|                     | 40,0                      | 0,70                               | 9,22                               | 10,01                              | 0,7               | 0,7               |
|                     | 60,0                      | -0,13                              | 9,20                               | 10,05                              | -0,1              | -0,1              |

TABELLE X

Isotone Osmose

Ionenströme als Funktion des Druckes

System: Na-Sal/ Li-Sal

| c                                | P                            | $J_L$                                             | $J_{Na}$                                          | $J_{Li}$                                          | $J_L / J_{Na}$                  | $J_L / J_{Li}$                  |
|----------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$ | cm-H <sub>2</sub> O<br>Saule | $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$ | $10^{-8} \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \text{s}}$ | $10^{-8} \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \text{s}}$ | $\frac{\text{mol}}{\text{val}}$ | $\frac{\text{mol}}{\text{val}}$ |
| 0,05                             | 0,0                          | 1,00                                              | 0,80                                              | 1,00                                              | 12,5                            | 10,0                            |
|                                  | 5,0                          | 0,75                                              | 0,30                                              | 1,00                                              | 9,5                             | 7,6                             |
|                                  | 10,0                         | 0,49                                              | 0,31                                              | 1,01                                              | 6,1                             | 4,9                             |
|                                  | 15,0                         | 0,29                                              | 0,81                                              | 1,01                                              | 3,6                             | 2,9                             |
|                                  | 20,0                         | 0,03                                              | 0,80                                              | 1,00                                              | 0,4                             | 0,3                             |
|                                  | 25,0                         | -0,25                                             | 0,80                                              | 1,00                                              | -3,1                            | -2,5                            |
| 0,10                             | 0,0                          | 1,80                                              | 1,60                                              | 2,00                                              | 11,2                            | 9,5                             |
|                                  | 5,0                          | 1,60                                              | 1,60                                              | 2,00                                              | 10,0                            | 8,0                             |
|                                  | 10,0                         | 1,30                                              | 1,60                                              | 2,00                                              | 8,1                             | 6,5                             |
|                                  | 20,0                         | 0,85                                              | 1,61                                              | 2,00                                              | 5,3                             | 4,2                             |
|                                  | 30,0                         | 0,40                                              | 1,61                                              | 2,01                                              | 2,5                             | 2,0                             |
|                                  | 40,0                         | -0,05                                             | 1,60                                              | 2,00                                              | -0,3                            | -0,2                            |
| 0,20                             | 0,0                          | 2,70                                              | 2,60                                              | 3,00                                              | 10,4                            | 9,0                             |
|                                  | 10,0                         | 2,25                                              | 2,61                                              | 3,02                                              | 8,6                             | 7,5                             |
|                                  | 20,0                         | 1,75                                              | 2,61                                              | 3,01                                              | 6,7                             | 5,8                             |
|                                  | 30,0                         | 1,20                                              | 2,60                                              | 3,00                                              | 4,6                             | 4,0                             |
|                                  | 40,0                         | 0,75                                              | 2,60                                              | 3,00                                              | 2,9                             | 2,5                             |
|                                  | 50,0                         | 0,25                                              | 2,60                                              | 3,01                                              | 0,9                             | 0,8                             |
| 0,50                             | 60,0                         | -0,20                                             | 2,60                                              | 3,00                                              | -0,7                            | -0,6                            |
|                                  | 0,0                          | 5,70                                              | 5,70                                              | 6,40                                              | 10,0                            | 8,9                             |
|                                  | 10,0                         | 5,20                                              | 5,70                                              | 6,41                                              | 9,1                             | 8,1                             |
|                                  | 20,0                         | 4,75                                              | 5,70                                              | 6,42                                              | 8,3                             | 7,4                             |
|                                  | 40,0                         | 3,75                                              | 5,72                                              | 6,40                                              | 6,5                             | 5,8                             |
|                                  | 60,0                         | 2,30                                              | 5,70                                              | 6,40                                              | 4,9                             | 4,3                             |
| 0,50                             | 80,0                         | 1,85                                              | 5,70                                              | 6,40                                              | 3,2                             | 2,9                             |

Fortsetzung von Tabelle X

| $\frac{Q}{\text{mval}} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3}$ | P<br>cm-H <sub>2</sub> O<br>Säule | $J_L$<br>$10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $J_{Na}$<br>$10^{-8} \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $J_{Li}$<br>$10^{-8} \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $J_L / J_{Na}$<br>$\frac{\text{mol}}{\text{val}}$ | $J_L / J_{Li}$<br>$\frac{\text{mol}}{\text{val}}$ |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1,00                                                          | 0,0                               | 9,50                                                             | 10,00                                                               | 11,20                                                               | 9,5                                               | 8,4                                               |
|                                                               | 10,0                              | 9,00                                                             | 10,00                                                               | 11,21                                                               | 9,0                                               | 8,0                                               |
|                                                               | 20,0                              | 8,50                                                             | 10,03                                                               | 11,20                                                               | 8,5                                               | 7,5                                               |
|                                                               | 40,0                              | 7,60                                                             | 10,01                                                               | 11,20                                                               | 7,6                                               | 6,7                                               |
|                                                               | 60,0                              | 6,65                                                             | 10,05                                                               | 11,18                                                               | 6,6                                               | 5,9                                               |
|                                                               | 80,0                              | 5,75                                                             | 10,00                                                               | 11,20                                                               | 5,7                                               | 5,1                                               |

TABELLE XI

Isotone Osmose

Ionenströme als Funktion des Druckes

System: K-Sal/ Li-Sal

| C                     | P                            | $J_L$                        | $J_K$                        | $J_{Li}$                     | $J_L / J_K$       | $J_L / J_{Li}$    |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|
| $\frac{mval}{cm^2 s}$ | cm-H <sub>2</sub> O<br>Säule | $10^{-7} \frac{mol}{cm^2 s}$ | $10^{-8} \frac{val}{cm^2 s}$ | $10^{-8} \frac{val}{cm^2 s}$ | $\frac{mol}{val}$ | $\frac{mol}{val}$ |
| 0,05                  | 0,0                          | 1,30                         | 0,60                         | 1,00                         | 21,6              | 13,0              |
|                       | 5,0                          | 1,00                         | 0,60                         | 1,00                         | 16,6              | 10,0              |
|                       | 10,0                         | 0,75                         | 0,61                         | 1,01                         | 12,5              | 7,5               |
|                       | 15,0                         | 0,50                         | 0,60                         | 1,01                         | 8,3               | 5,0               |
|                       | 20,0                         | 0,15                         | 0,60                         | 1,00                         | 2,5               | 1,5               |
|                       | 25,0                         | -0,03                        | 0,61                         | 1,01                         | -1,3              | -0,8              |
| 0,10                  | 0,0                          | 2,46                         | 1,20                         | 2,00                         | 20,5              | 12,3              |
|                       | 5,0                          | 2,25                         | 1,21                         | 2,00                         | 18,7              | 11,2              |
|                       | 10,0                         | 1,90                         | 1,20                         | 2,01                         | 15,8              | 9,5               |
|                       | 20,0                         | 1,45                         | 1,20                         | 2,00                         | 12,0              | 7,2               |
|                       | 30,0                         | 0,90                         | 1,20                         | 2,01                         | 7,5               | 4,5               |
|                       | 50,0                         | -0,20                        | 1,21                         | 2,00                         | -1,6              | -1,0              |
| 0,20                  | 0,0                          | 3,50                         | 2,10                         | 3,00                         | 16,6              | 11,6              |
|                       | 10,0                         | 3,05                         | 2,11                         | 3,02                         | 14,5              | 10,2              |
|                       | 20,0                         | 2,45                         | 2,10                         | 3,01                         | 11,6              | 8,2               |
|                       | 40,0                         | 1,40                         | 2,12                         | 3,00                         | 6,7               | 4,6               |
|                       | 60,0                         | 0,45                         | 2,12                         | 3,00                         | 2,1               | 1,5               |
|                       | 80,0                         | -0,55                        | 2,10                         | 3,01                         | -2,6              | -1,8              |
| 0,50                  | 0,0                          | 7,40                         | 5,01                         | 6,40                         | 14,8              | 11,5              |
|                       | 10,0                         | 6,85                         | 5,03                         | 6,41                         | 13,7              | 10,7              |
|                       | 20,0                         | 6,40                         | 5,01                         | 6,42                         | 12,8              | 10,0              |
|                       | 40,0                         | 5,45                         | 5,00                         | 6,40                         | 10,9              | 8,5               |
|                       | 60,0                         | 4,35                         | 5,00                         | 6,40                         | 8,7               | 6,8               |
|                       | 80,0                         | 3,35                         | 5,01                         | 6,40                         | 6,7               | 5,2               |

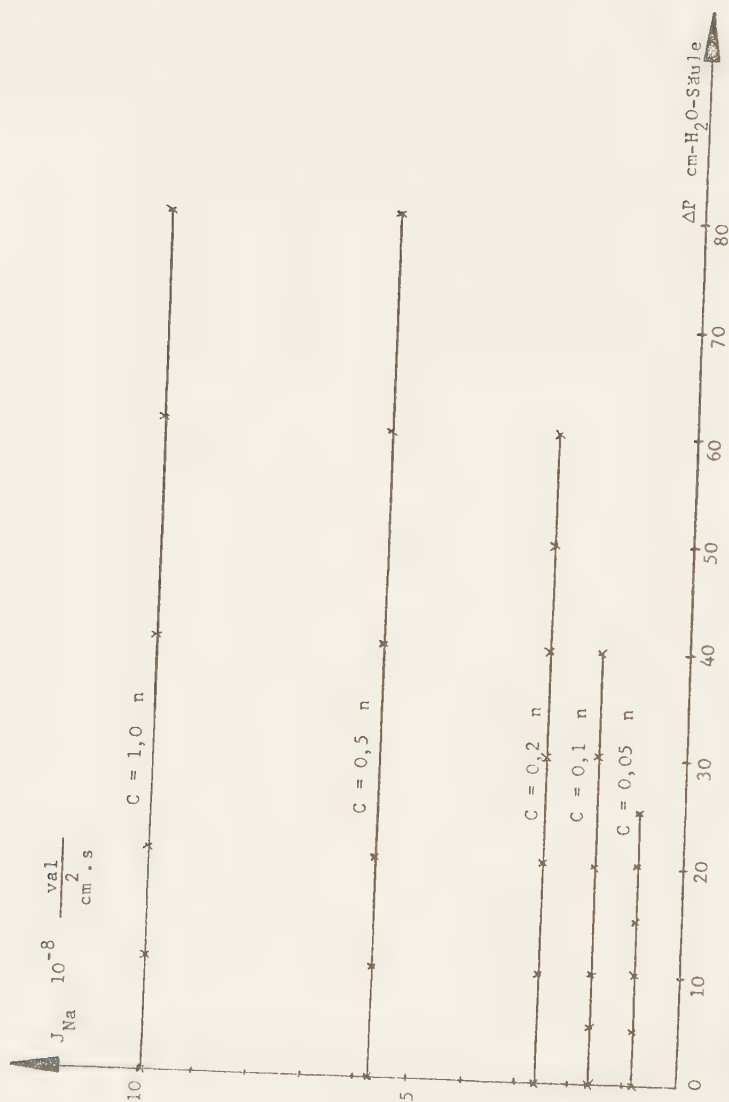
Fortsetzung von Tabelle XI

| C                                 | P                            | $J_L$                                                   | $J_K$                                                   | $J_{Li}$                                                | $J_L / J_K$                     | $J_L / J_{Li}$                  |
|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$ | cm-H <sub>2</sub> O<br>Säule | $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $10^{-8} \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $10^{-8} \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $\frac{\text{mol}}{\text{val}}$ | $\frac{\text{mol}}{\text{val}}$ |
|                                   | 0,0                          | 11,40                                                   | 9,20                                                    | 11,20                                                   | 12,3                            | 10,1                            |
|                                   | 10,0                         | 10,85                                                   | 9,21                                                    | 11,21                                                   | 11,8                            | 9,7                             |
|                                   | 20,0                         | 10,40                                                   | 9,21                                                    | 11,20                                                   | 11,3                            | 9,2                             |
|                                   | 40,0                         | 9,30                                                    | 9,20                                                    | 11,22                                                   | 10,1                            | 8,3                             |
|                                   | 60,0                         | 8,40                                                    | 9,22                                                    | 11,21                                                   | 9,1                             | 7,5                             |
|                                   | 80,0                         | 7,35                                                    | 9,20                                                    | 11,18                                                   | 8,0                             | 6,5                             |



Diagr. 18. Isotone Osmose. Kaliumstrom als Funktion der Druckdifferenz.

Parameter: Konzentration.



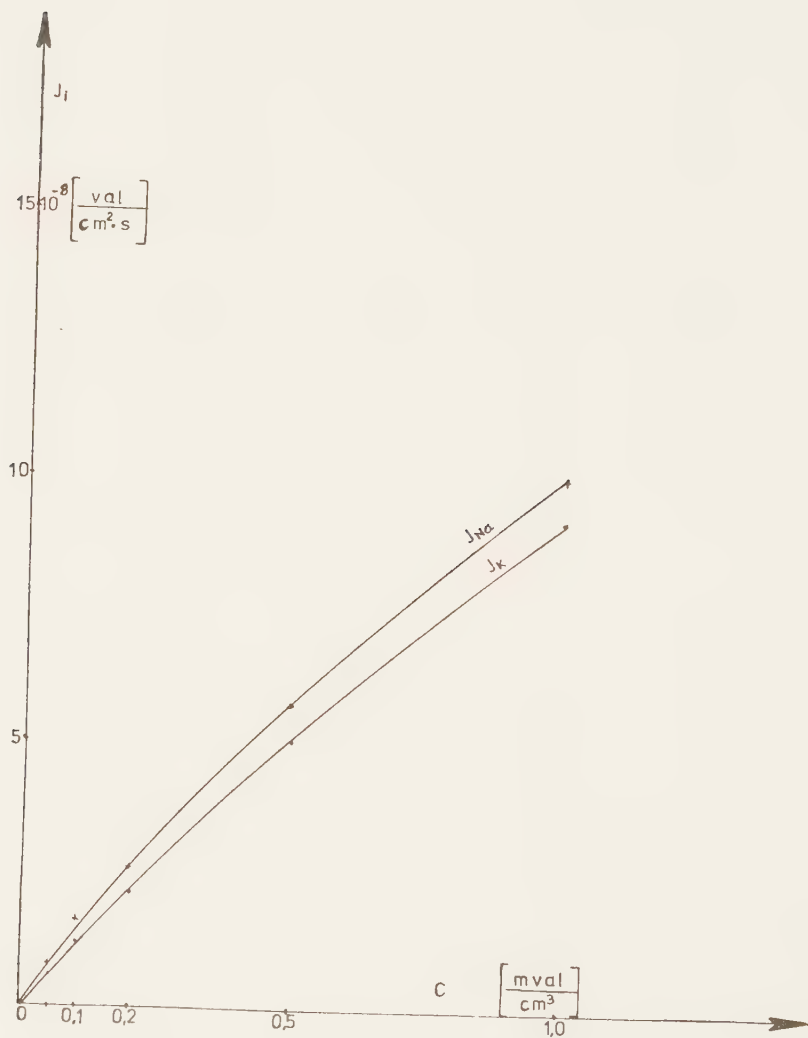
Diagr. 19. Isotone Osmose. Natriumstrom als Funktion der Druckdifferenz.

Parameter: Konzentration.



Diagr. 20. Isotone Osmose. Lithiumstrom als Funktion der Druckdifferenz.

Parameter: Konzentration.



Diagr. 21. Isotone Osmose

System: K-Sal/ Na-Sal

Ionenströme als Funktion der Konzentration.



Diagr. 22 Isotone Osmose

System: Na-Sal/ Li-Sal

Ionenströme als Funktion der Konzentration.



Diagr. 23. Isotone Osmose

System: K-Sal/ Li-Sal

Ionenströme als Funktion der Konzentration.



Diagr. 24. Isotone Osmose. Ionenströme als Funktion des nat. Logarithmus der Konzentration.

## 6.2 Die nichtisotone Osmose

Bei dieser Versuchsreihe wurden die unären Systeme K-Sal/K-Sal, Na-Sal/Na-Sal und Li-Sal/Li-Sal untersucht .

Die rechte Zelhälfte war stets mit einer 0,05 n - Lösung des jeweiligen Salzes gefüllt . Die linke Zelhälfte wurde der Reihe nach mit konzentrierteren Salzlösungen gefüllt, so daß die jeweiligen Konzentrationsdifferenzen 0,05 n, 0,10 n, 0,20 n, 0,50 n und 1,00 n betrugen.

Diese Konzentrationen sind jeweils an den Konzentrationsdifferenzen des Natriumsalicylats orientiert .

### 6.2.1 Der Wasserstrom

Auch im Fall der nichtisotonen Osmose gehen wir von der allgemeinen Wasserstromgleichung

$$DJ_L = - D_{13} \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L + D_{23} \cdot \text{grad} \mu_{2,A}^L - 2 \cdot (\text{grad} \mu_L^L + \text{grad} \mu_L^P) \cdot D_{33} \quad (3.64) \quad \text{aus .}$$

Da wir hier mit unären Systemen zu tun haben, müssen wir für den jeweils fehlenden Elektrolyten i

$$\text{grad} \mu_{i,A}^L = 0 \quad \text{und} \quad c_{i,A} = 0 \quad (6.40) \quad \text{setzen .}$$

Die Gibbs-Duhem-Gleichung lautet nun:

$$\text{grad} \mu_L = - \frac{c_L^L}{c_L} \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L \quad (6.41)$$

Ferner ist  $D_{13} = \frac{c_1^m}{c_L} \cdot D_{33} \quad (6.10) ,$

$$c_1^m = F_1 \cdot c_1^L \quad (6.13)$$

und  $c_L \cdot v_L \approx 1 \quad (6.22)$

Wir setzen nun ( 6.40 ), ( 6.41 ), ( 6.10 ), ( 6.13 ) und ( 6.22 ) in ( 3.64 ) ein und erhalten :

$$J_L = \frac{c_L}{2} \cdot D_H(1) \cdot (F_1 - 2) \cdot c_1^L \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L + c_L \cdot D_H(1) \cdot \text{grad} P_L^P \quad (6.42)$$

wobei noch  $D_H(1) = \frac{-2}{2 \sum_{i=1}^N c_i R_i - c_1 R_1^*} \quad (6.43)$

in Analogie zu ( 6.23 ) gesetzt wurde .

Mit  $\text{grad} P_L^P = \frac{dP_L^P}{dx} \quad (6.17)$

und  $c_1^L \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L = R \cdot T \cdot \frac{dc_1^L}{dx} \quad (6.18)$

erhalten wir schließlich

$$J_L(1) = c_L \cdot D_H(1) \left\{ \frac{R \cdot T}{d} \cdot \left[ \frac{F_1 - 2}{2} \right] \Delta c_1^L + \frac{\Delta P_L^P}{d} \right\} \quad (6.44)$$

Analogerweise erhalten wir

$$J_L(2) = c_L \cdot D_H(2) \cdot \left\{ \frac{R \cdot T}{d} \cdot \left[ \frac{F_2 - 2}{2} \right] \Delta c_2^L + \frac{\Delta P_L^P}{d} \right\} \quad (6.45)$$

### 6.2.2 Der Ionenstrom

Bei der Bestimmung der Ionenströme gehen wir von der allgemeinen Stromgleichung

$$D \cdot J_1 = -D_{11} \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L + D_{21} \cdot \text{grad} \mu_{2,A}^L - 2 \cdot D_{31} (\text{grad} u_L + v_L \text{grad} P_L^P) \quad (3.65) \quad \text{aus.}$$

Wegen ( 6.40 ) und ( 6.41 ) erhalten wir :

$$D \cdot J_1 = - \left[ D_{11} - 2 \cdot \frac{c_1^L}{c_L} \cdot D_{31} \right] \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L - 2 \cdot v_L \cdot D_{31} \cdot \text{grad} P_L^P \quad (6.46)$$

$$\text{Es ist} \quad D_{31} = \frac{c_1^m}{c_L} \cdot D_{33} \quad (6.10)$$

$$\text{und} \quad D_{11} = \left[ \frac{c_2^m \cdot R_2^* + c_1^m \cdot R_2}{c_2^m \cdot c_A^m} \right] \cdot \frac{D}{D_{33}} + \frac{(c_1^m)^2}{c_L^2} \cdot D_{33} \quad (6.31)$$

$$\text{Mit} \quad c_2^m \cdot c_A^m \cdot D_{33} = R_1^* \cdot R_2 + \frac{c_2^L \cdot F_2}{c_1^L \cdot F_1} \cdot R_1 \cdot R_2^* \quad (6.47)$$

$$\text{und wegen} \quad c_2^L = c_2^m = 0 \quad (6.48)$$

erhalten wir :

$$D_{11} = \frac{c_1^m}{R_1^*} \cdot D + \frac{(c_1^m)^2}{c_L^2} \cdot D_{33} \quad (6.49)$$

Schließlich ist, wegen ( 6.48 )

$$D = \frac{2 \sum_{i=1}^N c_i \cdot R_i - c_1 \cdot R_1^*}{c_L^2} \cdot D_{33} \quad (6.50)$$

Wir setzen nun ( 6.10 ), ( 6.49 ), und ( 6.50 ) in ( 6.46 ) ein, beachten, daß  $c_L \cdot v_L \approx 1$  ( 6.22 ) und

$$c_1^m = F_1 \cdot c_1^L \quad ( 6.13 ) \quad \text{ist und erhalten:}$$

$$J_1 = - c_1^L \cdot \text{grad} p_{1,A}^L \cdot \left[ \frac{F_1}{R_1^*} - \left[ \frac{F_1 - 2}{2} \right] c_L \cdot D_H(1) \cdot \frac{c_1^m}{c_L} \right] + \\ + c_L \cdot D_H(1) \cdot \frac{c_1^m}{c_L} \cdot \text{grad} p_L^P \quad ( 6.51 )$$

Aus derselben Überlegung wie im Falle der binären isotonen Osmose, kann man auch hier leicht zeigen, daß der zweite Term im Klammern sowie der letzte Term in Gl. ( 6.51 ) vernachlässigbar klein sind. Man kann also statt ( 6.51 ) nun:

$$J_1 \approx - \frac{F_1}{R_1^*} \cdot c_1^L \cdot \text{grad} p_{1,A}^L \quad ( 6.52 ) \quad \text{schreiben.}$$

### 6.2.3 Permeation und Kompensationsdruck

Die Bestimmung dieser Größen erfolgt wie bei der binären isotonen Osmose .

Wegen der Bedingung ( 6.48 ) erhalten wir nun für die Permeation :

$$D_H(1) = \frac{-2}{2 \sum_{i=1}^N c_i R_i - c_1 R_1^*} \quad ( 6.53 )$$

und für den Kompensationsdruck :

$$\Delta P_L^K = - \frac{j_L \left| \frac{grad P_L}{c_L \cdot D_H(1)} \right|}{c_L \cdot D_H(1)} \quad (6.54)$$

In den Tabellen XII bis XIV sind die Meßergebnisse der Versuchsreihe der nichtisotonen Osmose eingetragen .

In den Spalten 1 und 2 sind die außen angelegten Konzentrationsdifferenzen und hydrostatischen Druckdifferenzen aufgetragen. In der dritten Spalte ist der Wasserstrom und in Spalte 4 der dazugehörige Ionenstrom aufgetragen. In den Spalten 5 bzw. 6 sind die  $\bar{D}_H$ - bzw.  $\bar{R}_L$ -Werte, in der Spalte 7 das Verhältnis Wasser- zu Ionenstrom und in der Spalte 8 der Kompensationsdruck aufgetragen .

In den Diagrammen 25 bis 27 sind die Wasserströme als Funktion der Konzentrationsdifferenz aufgetragen . Die Diagramme 28 bis 30 zeigen die Wasserströme als Funktion der angelegten hydrostatischen Druckdifferenz . In den Diagrammen 31 bis 33 sind die Ionenströme gegen die hydrostatischen Druckdifferenz aufgetragen . Die Diagramme 34 bis 36 zeigen die mittlere hydrodynamische Permeation als Funktion der Konzentrationsdifferenz. Die Diagramme 37 bis 39 zeigen den mittleren Reibungskoeffizient des Wassers als Funktion der Konzentrationsdifferenz. Diagramm 40 zeigt schließlich den Kompensationsdruck als Funktion der Wasserströme.

In den Tabellen XII bis XIV sind nur die Beträge der Wasser- und Ionenströme angegeben.

Wir haben die Richtung des Wasserstroms als positiv gewählt, d.h. also die Ionenströme sowie die Verhältnisse Wasser- zu

Ionenstrom sind als negativ zu betrachten.

An den Stellen wo bei den Wasserströmen das negative Vorzeichen erscheint, wird die aufgrund der angelegten hydrostatischen Druckdifferenz eintretende Umkehrung des Wasserstroms ( nicht aber des Ionenstroms ) vermerkt.

TABELLE XII

Nichtisotone Osmose

System : Na-Sal/ Na-Sal

| $\Delta C$                        | P                            | $J_L$                                              | $J_{Na}$                                           | $\bar{D}_H$                                              | $\bar{R}_L$                                                            | $J_L / J_{Na}$                  | $P_K$                        |
|-----------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$ | cm.H <sub>2</sub> O<br>Säule | $10 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $10 \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $10^{-6} \frac{\text{cm}^5}{\text{VA} \cdot \text{s}^2}$ | $10^6 \frac{\text{VA} \cdot \text{s}^2}{\text{mol} \cdot \text{cm}^2}$ | $\frac{\text{mol}}{\text{val}}$ | cm.H <sub>2</sub> O<br>Säule |
| 0,05                              | 0,0                          | 3,30                                               | 0,30                                               | 3,15                                                     | 5,70                                                                   | 41,0                            | 65,0                         |
|                                   | 10,0                         | 2,80                                               | "                                                  |                                                          |                                                                        | 35,0                            |                              |
|                                   | 20,0                         | 2,30                                               | "                                                  |                                                          |                                                                        | 28,7                            |                              |
|                                   | 40,0                         | 1,30                                               | "                                                  |                                                          |                                                                        | 16,2                            |                              |
|                                   | 60,0                         | 0,30                                               | "                                                  |                                                          |                                                                        | 3,7                             |                              |
|                                   | 80,0                         | -0,65                                              | "                                                  |                                                          |                                                                        | -8,1                            |                              |
| 0,10                              | 0,0                          | 5,60                                               | 1,60                                               | 3,10                                                     | 5,80                                                                   | 35,0                            | 115,0                        |
|                                   | 10,0                         | 5,10                                               | "                                                  |                                                          |                                                                        | 31,8                            |                              |
|                                   | 20,0                         | 4,15                                               | "                                                  |                                                          |                                                                        | 25,9                            |                              |
|                                   | 40,0                         | 3,20                                               | "                                                  |                                                          |                                                                        | 20,0                            |                              |
|                                   | 60,0                         | 2,30                                               | "                                                  |                                                          |                                                                        | 14,4                            |                              |
|                                   | 80,0                         | -0,65                                              | "                                                  |                                                          |                                                                        | 8,1                             |                              |
| 0,20                              | 0,0                          | 9,00                                               | 2,60                                               | 3,05                                                     | 5,90                                                                   | 34,6                            | 190,0                        |
|                                   | 10,0                         | 8,50                                               | "                                                  |                                                          |                                                                        | 32,6                            |                              |
|                                   | 20,0                         | 8,05                                               | "                                                  |                                                          |                                                                        | 30,9                            |                              |
|                                   | 40,0                         | 7,10                                               | "                                                  |                                                          |                                                                        | 27,3                            |                              |
|                                   | 60,0                         | 6,15                                               | "                                                  |                                                          |                                                                        | 23,6                            |                              |
|                                   | 80,0                         | 5,20                                               | "                                                  |                                                          |                                                                        | 20,0                            |                              |
| 0,50                              | 0,0                          | 19,00                                              | 5,70                                               | 3,00                                                     | 6,00                                                                   | 33,3                            | 403,0                        |
|                                   | 10,0                         | 18,50                                              | "                                                  |                                                          |                                                                        | 32,4                            |                              |
|                                   | 20,0                         | 18,05                                              | "                                                  |                                                          |                                                                        | 31,6                            |                              |
|                                   | 40,0                         | 17,05                                              | "                                                  |                                                          |                                                                        | 29,9                            |                              |
|                                   | 60,0                         | 16,00                                              | "                                                  |                                                          |                                                                        | 23,0                            |                              |
|                                   | 80,0                         | 15,00                                              | "                                                  |                                                          |                                                                        | 26,3                            |                              |

Fortsetzung von Tabelle XII

| $\Delta C$                        | P                                            | $J_L$                                                   | $J_{Na}$                                                | $\bar{D}_H$                                              | $\bar{R}_L$                                                       | $J_L / J_{Na}$                  | $P_K$                                        |
|-----------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|
| $\frac{\text{eval}}{\text{cm}^3}$ | $\frac{\text{cm.H}_2\text{O}}{\text{Säule}}$ | $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $10^{-8} \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $10^{-6} \frac{\text{cm}^5}{\text{VA} \cdot \text{s}^2}$ | $\frac{\text{VA} \cdot \text{s}^2}{\text{mol} \cdot \text{cm}^2}$ | $\frac{\text{mol}}{\text{val}}$ | $\frac{\text{cm.H}_2\text{O}}{\text{Säule}}$ |
| 1,00                              | 0,0                                          | 34,00                                                   | 10,00                                                   | 2,95                                                     | 6,10                                                              | 34,0                            | 740,0                                        |
|                                   | 10,0                                         | 33,55                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                   | 33,5                            |                                              |
|                                   | 20,0                                         | 33,10                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                   | 33,1                            |                                              |
|                                   | 40,0                                         | 32,20                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                   | 32,2                            |                                              |
|                                   | 60,0                                         | 31,35                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                   | 31,3                            |                                              |
|                                   | 80,0                                         | 30,40                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                   | 30,4                            |                                              |

TABELLE XIII

Nichtisotone Osmose

System: K-Sal/ K-Sal

| C                                 | P                                            | $J_L$                                                   | $J_K$                                                   | $\bar{D}_H$                                              | $\bar{R}_L$                                                            | $J_L / J_K$                     | $P_K$                                        |
|-----------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|
| $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$ | $\frac{\text{cm-H}_2\text{O}}{\text{Säule}}$ | $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $10^{-8} \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $10^{-6} \frac{\text{cm}^5}{\text{VA} \cdot \text{s}^2}$ | $10^6 \frac{\text{VA} \cdot \text{s}^2}{\text{mol} \cdot \text{cm}^2}$ | $\frac{\text{mol}}{\text{val}}$ | $\frac{\text{cm-H}_2\text{O}}{\text{Säule}}$ |
| 0,05                              | 0,0                                          | 3,54                                                    | 0,60                                                    | 3,20                                                     | 5,60                                                                   | 59,0                            | 75                                           |
|                                   | 10,0                                         | 3,05                                                    | "                                                       |                                                          |                                                                        | 50,8                            |                                              |
|                                   | 20,0                                         | 2,50                                                    | "                                                       |                                                          |                                                                        | 41,6                            |                                              |
|                                   | 40,0                                         | 1,45                                                    | "                                                       |                                                          |                                                                        | 24,1                            |                                              |
|                                   | 60,0                                         | 0,50                                                    | "                                                       |                                                          |                                                                        | 3,3                             |                                              |
|                                   | 80,0                                         | -0,50                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                        | -3,3                            |                                              |
| 0,10                              | 0,0                                          | 6,08                                                    | 1,20                                                    | 3,15                                                     | 5,70                                                                   | 50,6                            | 125                                          |
|                                   | 10,0                                         | 5,60                                                    | "                                                       |                                                          |                                                                        | 46,6                            |                                              |
|                                   | 20,0                                         | 5,10                                                    | "                                                       |                                                          |                                                                        | 42,5                            |                                              |
|                                   | 40,0                                         | 4,10                                                    | "                                                       |                                                          |                                                                        | 34,1                            |                                              |
|                                   | 60,0                                         | 3,15                                                    | "                                                       |                                                          |                                                                        | 26,0                            |                                              |
|                                   | 80,0                                         | 2,20                                                    | "                                                       |                                                          |                                                                        | 18,3                            |                                              |
| 0,20                              | 0,0                                          | 9,72                                                    | 2,10                                                    | 3,15                                                     | 5,70                                                                   | 46,3                            | 195                                          |
|                                   | 10,0                                         | 9,25                                                    | "                                                       |                                                          |                                                                        | 44,0                            |                                              |
|                                   | 20,0                                         | 8,75                                                    | "                                                       |                                                          |                                                                        | 41,6                            |                                              |
|                                   | 40,0                                         | 7,80                                                    | "                                                       |                                                          |                                                                        | 37,1                            |                                              |
|                                   | 60,0                                         | 6,85                                                    | "                                                       |                                                          |                                                                        | 32,6                            |                                              |
|                                   | 80,0                                         | 5,85                                                    | "                                                       |                                                          |                                                                        | 27,8                            |                                              |
| 0,50                              | 0,0                                          | 20,42                                                   | 5,01                                                    | 3,05                                                     | 5,90                                                                   | 40,7                            | 425                                          |
|                                   | 10,0                                         | 19,95                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                        | 39,9                            |                                              |
|                                   | 20,0                                         | 19,45                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                        | 38,9                            |                                              |
|                                   | 40,0                                         | 18,55                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                        | 37,1                            |                                              |
|                                   | 60,0                                         | 17,60                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                        | 35,2                            |                                              |
|                                   | 80,0                                         | 16,65                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                        | 33,3                            |                                              |

Fortsetzung von Tabelle XIII

| C                                 | P                                            | J <sub>L</sub>                                          | J <sub>K</sub>                                          | $\bar{D}_H$                                              | $\bar{R}_L$                                                               | J <sub>L</sub> /J <sub>K</sub>  | P <sub>K</sub>                               |
|-----------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|
| $\frac{\text{mval}}{\text{cm}^3}$ | $\frac{\text{cm-H}_2\text{O}}{\text{Säule}}$ | $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $10^{-8} \frac{\text{val}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ | $10^{-6} \frac{\text{cm}^5}{\text{VA} \cdot \text{s}^2}$ | $10^{-6} \frac{\text{VA} \cdot \text{s}^2}{\text{mol} \cdot \text{cm}^2}$ | $\frac{\text{mol}}{\text{val}}$ | $\frac{\text{cm-H}_2\text{O}}{\text{Säule}}$ |
| 1,00                              | 0,0                                          | 36,32                                                   | 9,20                                                    | 3,05                                                     | 5,90                                                                      | 39,4                            | 765                                          |
|                                   | 10,0                                         | 35,85                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                           | 33,9                            |                                              |
|                                   | 20,0                                         | 35,40                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                           | 33,4                            |                                              |
|                                   | 40,0                                         | 34,45                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                           | 37,4                            |                                              |
|                                   | 60,0                                         | 33,50                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                           | 36,4                            |                                              |
|                                   | 80,0                                         | 32,60                                                   | "                                                       |                                                          |                                                                           | 35,4                            |                                              |

TABELLE XIV

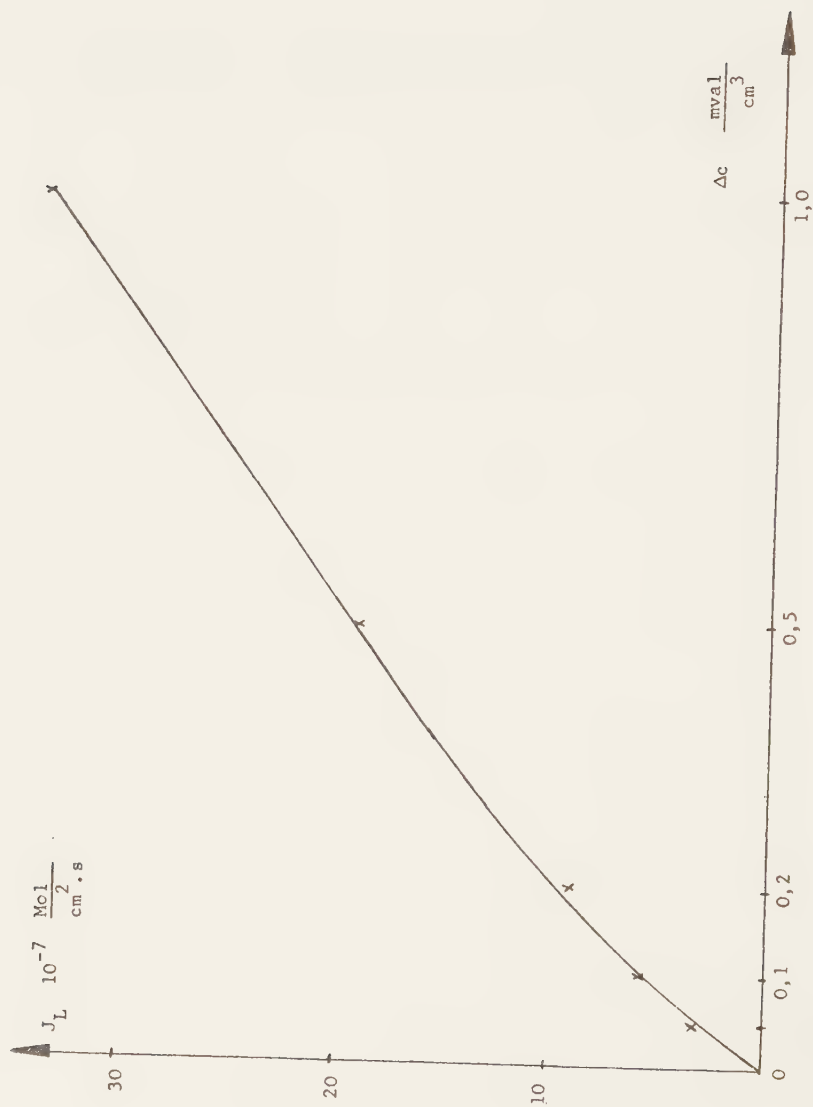
Nichtisotone Osmose

System: Li-Sal/ Li-Sal

| $\Delta C$          | P                            | $J_L$                           | $J_{Li}$                           | $\bar{D}_H$                         | $\bar{R}_L$                                | $J_L/J_{Li}$      | $P_k$                        |
|---------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------|------------------------------|
| $\frac{mval}{cm^3}$ | cm.H <sub>2</sub> O<br>Säule | $10^7 \frac{mol}{cm^2 \cdot s}$ | $10^{-8} \frac{val}{cm^2 \cdot s}$ | $10^{-6} \frac{cm^5}{VA \cdot s^2}$ | $10^6 \frac{VA \cdot s^2}{mol \cdot cm^2}$ | $\frac{mol}{val}$ | cm.H <sub>2</sub> O<br>Säule |
| 0,05                | 0,0                          | 2,20                            | 1,00                               | 3,10                                | 5,80                                       | 22,0              | 45                           |
|                     | 10,0                         | 1,75                            | "                                  |                                     |                                            | 17,5              |                              |
|                     | 20,0                         | 1,28                            | "                                  |                                     |                                            | 12,8              |                              |
|                     | 40,0                         | 0,30                            | "                                  |                                     |                                            | 3,0               |                              |
|                     | 60,0                         | -0,70                           | "                                  |                                     |                                            | -7,0              |                              |
|                     | 80,0                         | -1,70                           | "                                  |                                     |                                            | -17,0             |                              |
| 0,10                | 0,0                          | 3,60                            | 2,00                               | 3,05                                | 5,90                                       | 18,0              | 75                           |
|                     | 10,0                         | 3,10                            | "                                  |                                     |                                            | 15,5              |                              |
|                     | 20,0                         | 2,65                            | "                                  |                                     |                                            | 13,2              |                              |
|                     | 40,0                         | 1,75                            | "                                  |                                     |                                            | 8,7               |                              |
|                     | 60,0                         | 0,85                            | "                                  |                                     |                                            | 4,2               |                              |
|                     | 80,0                         | -0,10                           | "                                  |                                     |                                            | -0,5              |                              |
| 0,20                | 0,0                          | 6,2                             | 3,00                               | 3,00                                | 6,00                                       | 20,6              | 135                          |
|                     | 10,0                         | 5,75                            | "                                  |                                     |                                            | 19,2              |                              |
|                     | 20,0                         | 5,25                            | "                                  |                                     |                                            | 17,5              |                              |
|                     | 40,0                         | 4,15                            | "                                  |                                     |                                            | 13,8              |                              |
|                     | 60,0                         | 3,25                            | "                                  |                                     |                                            | 10,8              |                              |
|                     | 80,0                         | 2,40                            | "                                  |                                     |                                            | 8,0               |                              |
| 0,50                | 0,0                          | 13,00                           | 6,40                               | 2,95                                | 6,10                                       | 20,3              | 285                          |
|                     | 10,0                         | 12,55                           | "                                  |                                     |                                            | 19,3              |                              |
|                     | 20,0                         | 12,10                           | "                                  |                                     |                                            | 18,9              |                              |
|                     | 40,0                         | 11,25                           | "                                  |                                     |                                            | 17,5              |                              |
|                     | 60,0                         | 10,30                           | "                                  |                                     |                                            | 16,0              |                              |
|                     | 80,0                         | 9,40                            | "                                  |                                     |                                            | 14,6              |                              |

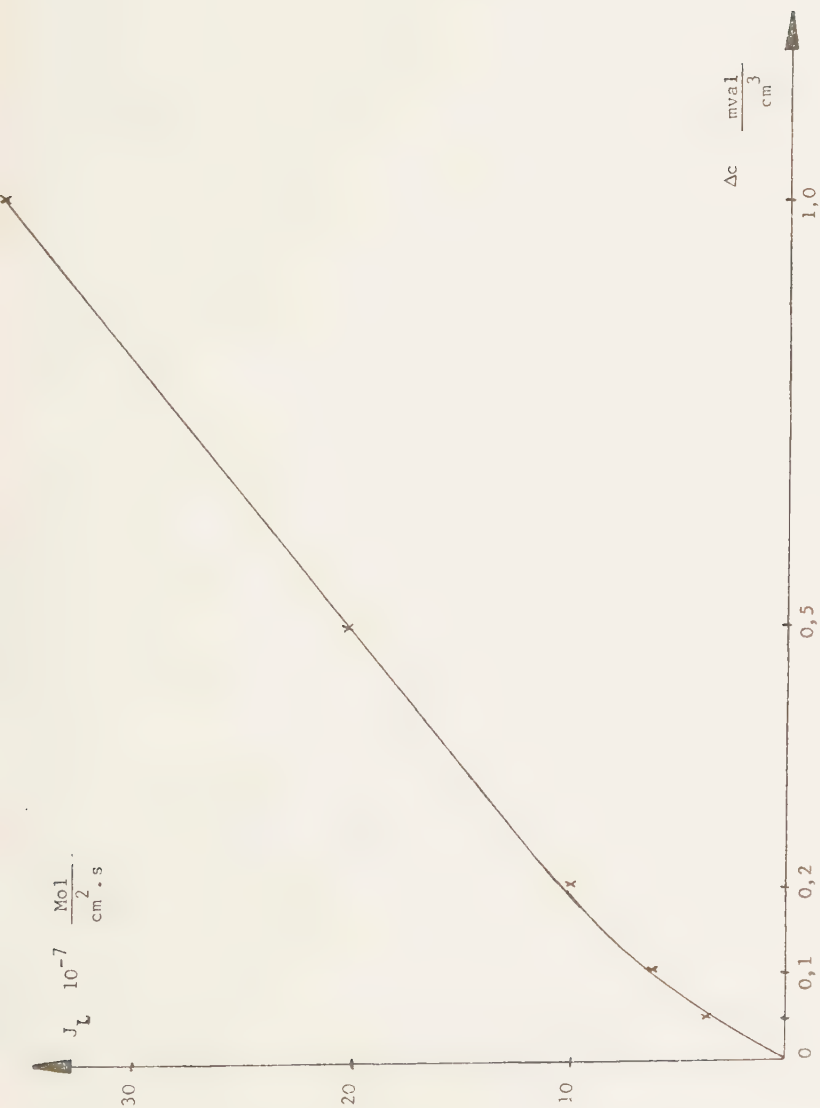
Fortsetzung von Tabelle XIV

| $\Delta C$<br>$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$ | P<br>cm-H <sub>2</sub> O-Säule | $\bar{c}_L$<br>$10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm} \cdot \text{s}^2}$ | $\bar{c}_{Li}$<br>$10^{-8} \frac{\text{val}}{\text{cm} \cdot \text{s}^2}$ | $\bar{D}_H$<br>$10^{-6} \frac{\text{cm}^5}{\text{VA} \cdot \text{s}^2}$ | $\bar{R}_L$<br>$10^6 \frac{\text{VA} \cdot \text{s}^2}{\text{mol} \cdot \text{cm}^2}$ | J / J<br>$\frac{\text{mol}}{\text{val}}$ | $P_k$<br>cm-H <sub>2</sub> O<br>Säule |
|------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|
| 1,00                                           | 0,0                            | 25,00                                                                  | 11,20                                                                     | 2,95                                                                    | 6,10                                                                                  | 22,3                                     | 545                                   |
|                                                | 10,0                           | 24,50                                                                  | "                                                                         |                                                                         |                                                                                       | 21,8                                     |                                       |
|                                                | 20,0                           | 24,10                                                                  | "                                                                         |                                                                         |                                                                                       | 21,5                                     |                                       |
|                                                | 40,0                           | 23,20                                                                  | "                                                                         |                                                                         |                                                                                       | 20,7                                     |                                       |
|                                                | 60,0                           | 22,30                                                                  | "                                                                         |                                                                         |                                                                                       | 19,9                                     |                                       |
|                                                | 80,0                           | 21,35                                                                  | "                                                                         |                                                                         |                                                                                       | 19,0                                     |                                       |



Diagr. 25. Nichtisotone Osmose. System: Na-Sal/Na-Sal

Wasserstrom als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



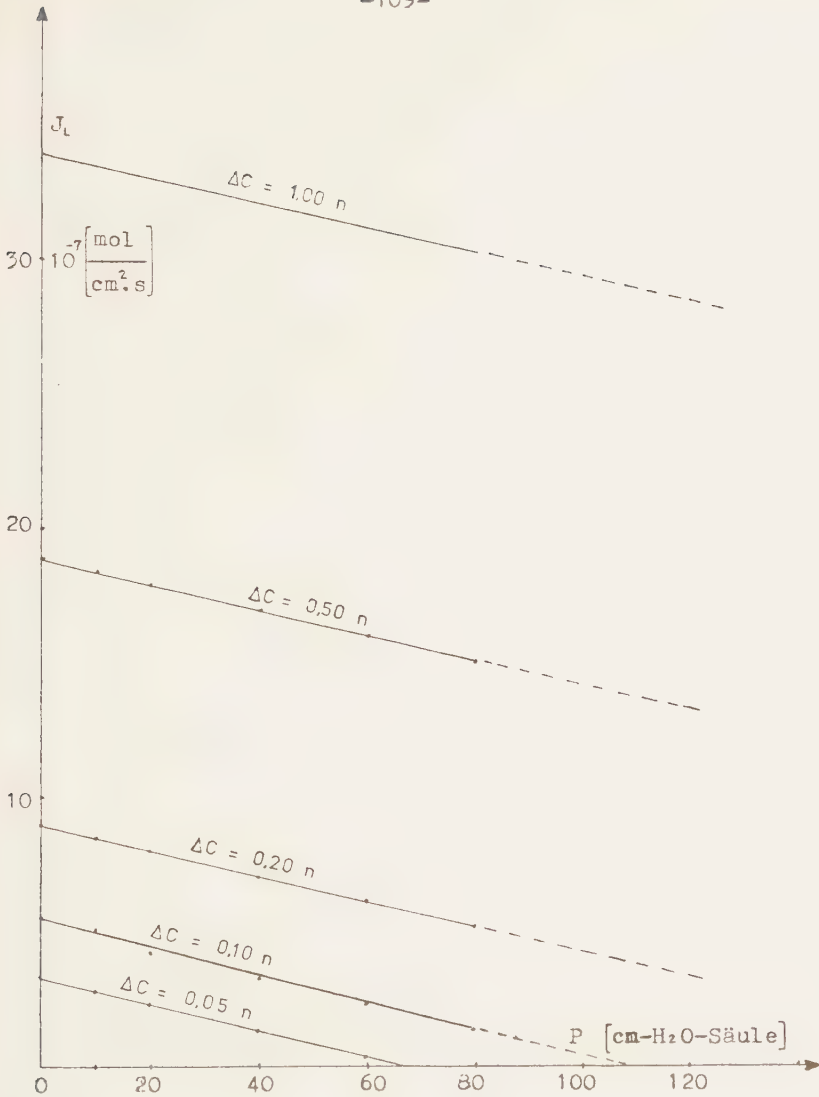
Diagr. 26. Nichtisotone Osmose. System: K-Sal/K-Sal

Wasserstrom als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



Diagr. 27. Nichtisotone Osmose. System: Li-Sal/Li-Sal

Wasserstrom als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



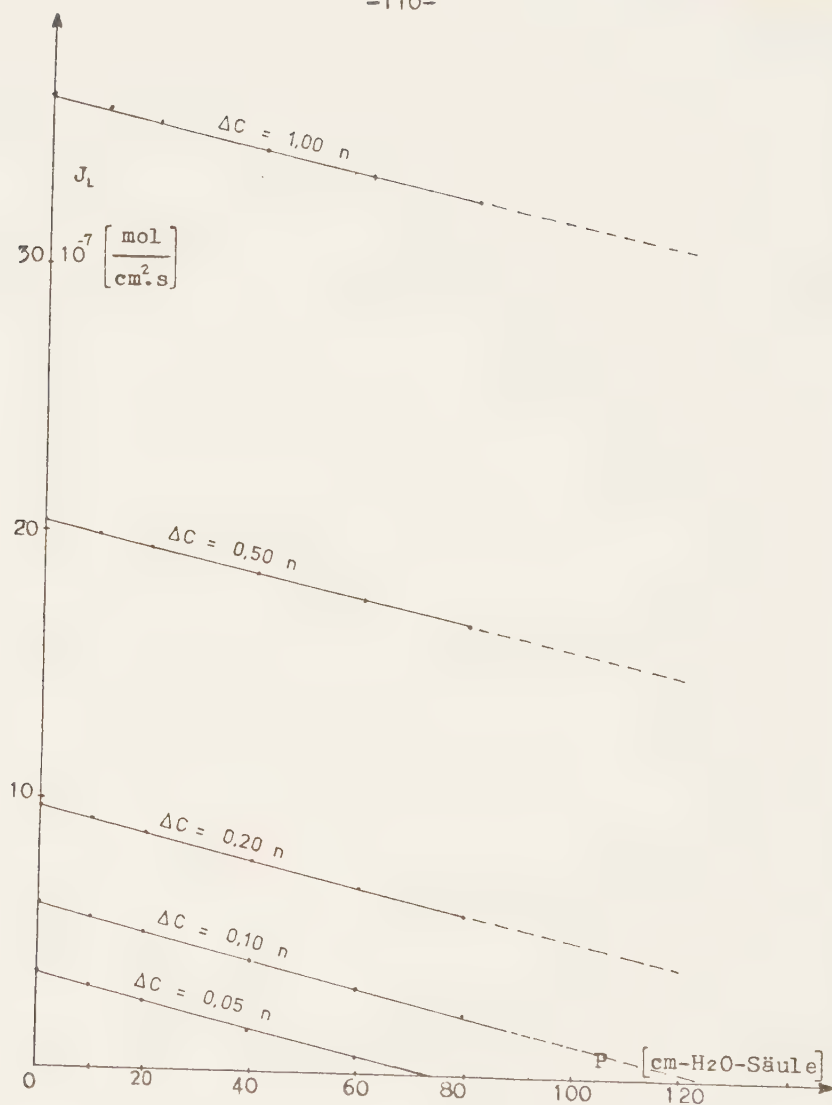
Diagr. 28

Nichtisotone Osmose.

System: Na-Sal/ Na-Sal .

Wasserstrom als Funktion des Druckes.

Parameter: Konzentrationsdifferenz .



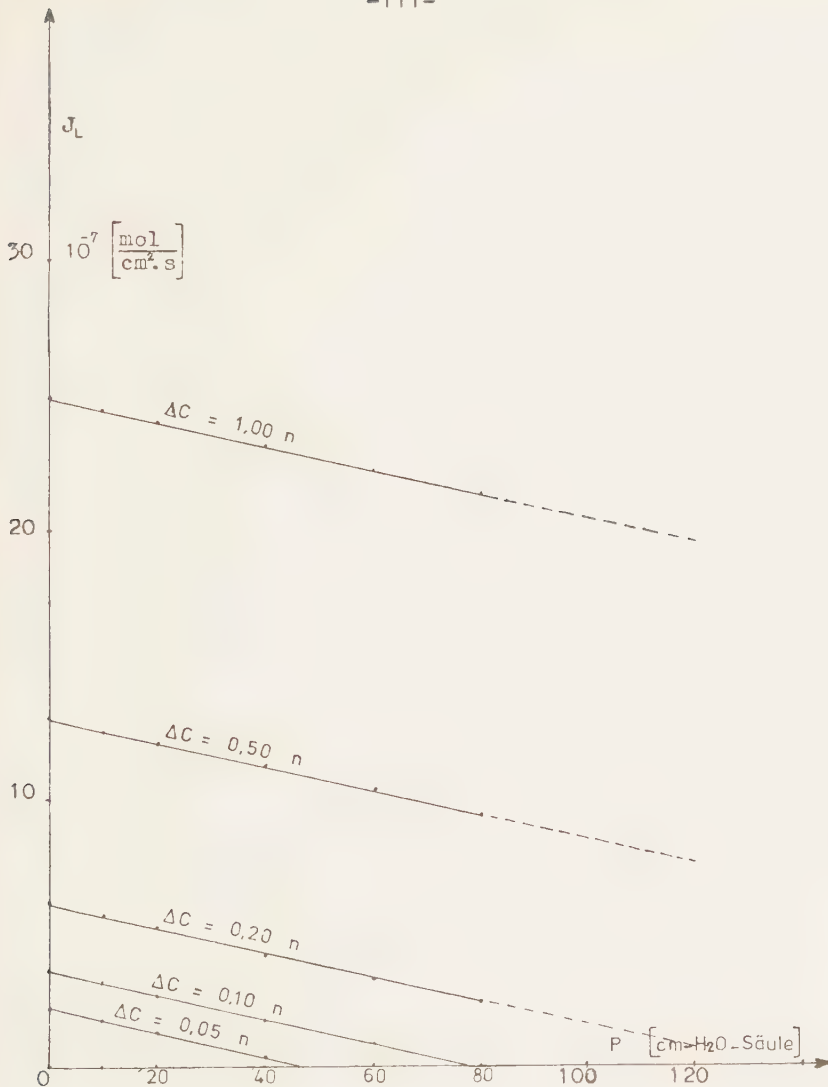
Diagr. 29

Nichtisotone Osmose.

System: K-Sal/ K-Sal .

Wasserstrom als Funktion des Druckes.

Parameter: Konzentrationsdifferenz .



Diagr. 30

Nichtisotone Osmose.

System: Li-Sal/ Li-Sal .

Wasserstrom als Funktion des Druckes.

Parameter: Konzentrationsdifferenz.



Diagr.31. Nichtisotone Osmose. Natriumstrom als Funktion der Druckdifferenz.

Parameter: Konzentration.



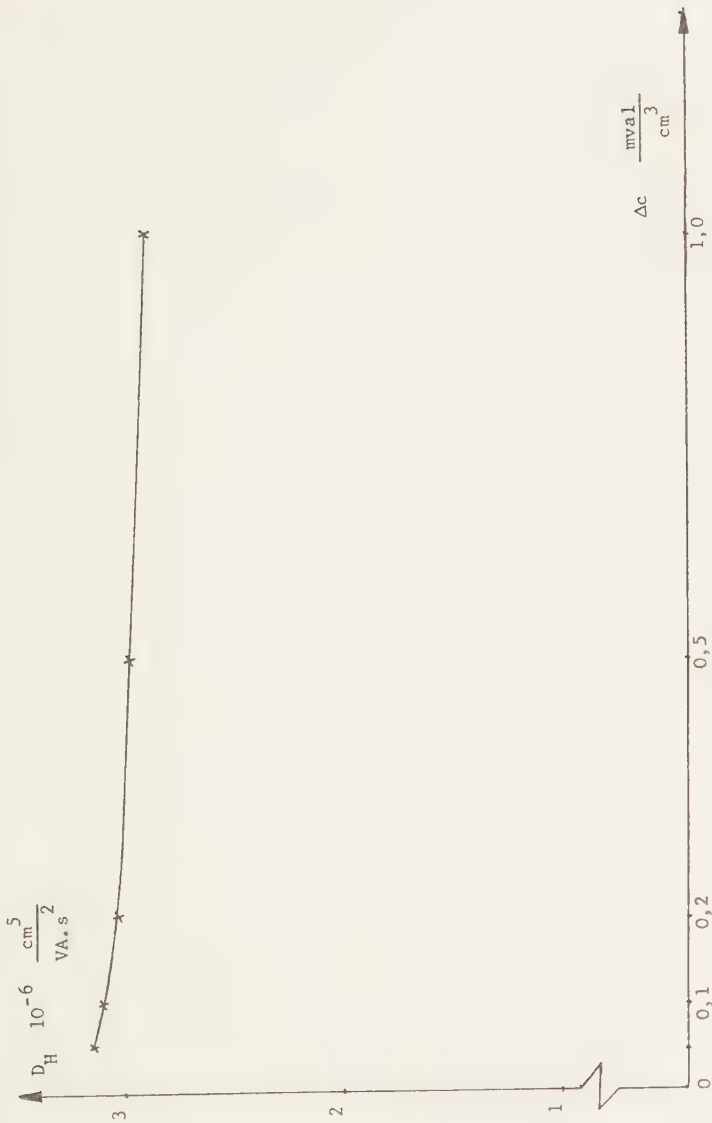
Diagr. 32. Nichtisotone Osmose. Kaliumstrom als Funktion der Druckdifferenz.

Parameter: Konzentration.

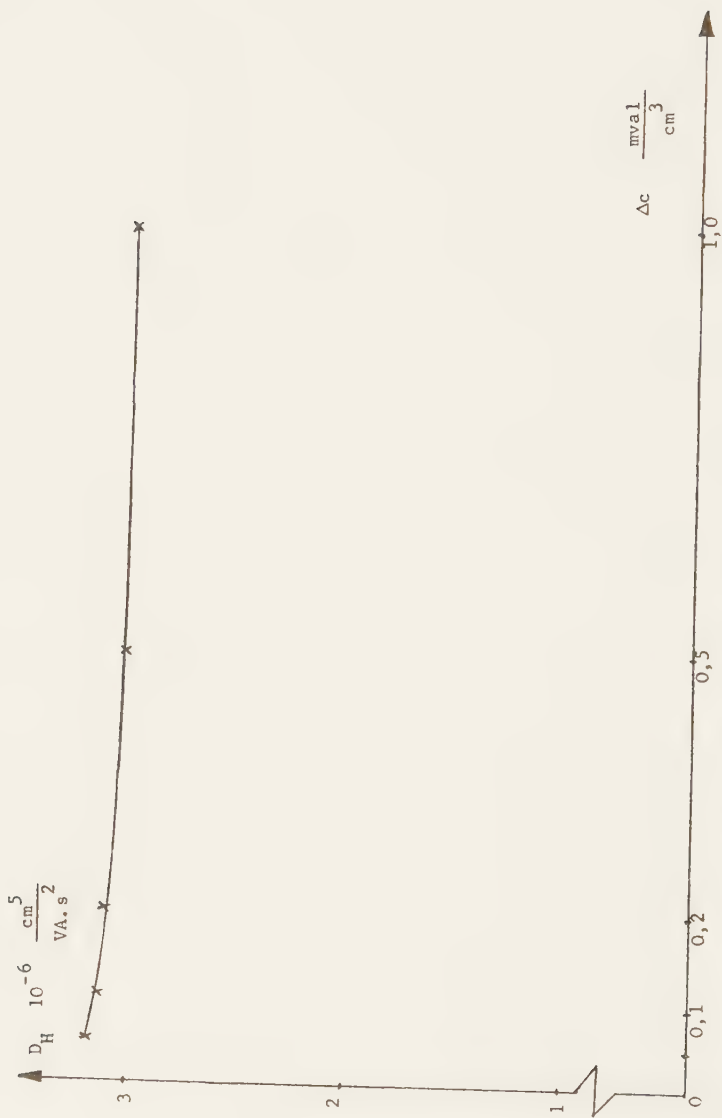


Diagr. 33. Nichtisotone Osmose. Lithiumstrom als Funktion der Druckdifferenz.

Parameter: Konzentration.



Diagr. 34. Nichtisotone Osmose. System: Na-Sal/Na-Sal  
Permeation als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



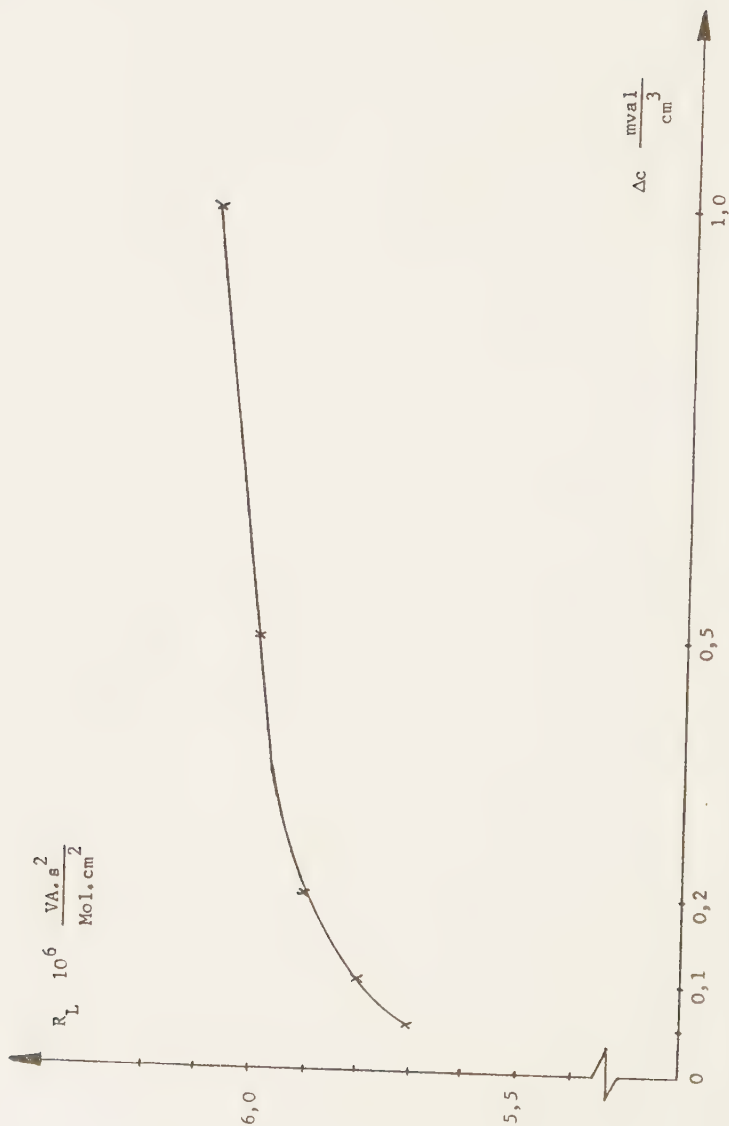
Diagr. 35. Nichtisotone Osmose. System: K-Sal/K-Sal

Permeation als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



Diagr. 36. Nichtisotone Osmose. System: Li-Sal/Li-Sal

Permeation als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



Diagr. 37. Nichtisotone Osmose. System: Na-Sal/Na-Sal

Reibungskoeffizient des Wassers als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



Diagr. 38. Nichtisotone Osmose. System: K-Sal/K-Sal

Reibungskoeffizient des Wassers als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



Diagr. 39. Nichtisotone Osmose. System: Li-Sal/Li-Sal

Reibungskoeffizient des Wassers als Funktion der Konzentrationsdifferenz.



Diagr. 40

Kompensationsdruck als Funktion der Wasserströme.

### 6.3 Superposition der Ströme

Für den Fall der nichtisotonen Osmose haben wir für den Wasserstrom die Gleichung

$$J_L(1) = \frac{c_L}{2} \cdot D_H(1) \cdot (F_1 - 2) \cdot c_1^L \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L + c_L \cdot D_H(1) \cdot \text{grad} P_L^P$$

( 6.42 )

abgeleitet .

Wir machen nun folgendes Gedankenexperiment : Wir stellen zwei osmotischen Zellen übereinander auf, wie es Abb.5 zeigt.

|               |        |
|---------------|--------|
| Li-Sal-Lösung | Wasser |
|---------------|--------|

|        |               |
|--------|---------------|
| Wasser | Na-Sal-Lösung |
|--------|---------------|

Abb.5

Die linke Kammer der ersten Zelle wird mit der Elektrolytlösung (1) z.B. Li-Sal und die rechte mit Wasser gefüllt.

Die linke Kammer der zweiten Zelle wird mit Wasser und die rechte mit der Elektrolytlösung (2) z.B. Na-Sal gefüllt.

In Abwesenheit eines hydrostatischen Druckgradienten erhalten

wir für die beiden nichtisotonen Systeme :

$$J_L(1) = \frac{c_L}{2} D_H(1) \cdot (F_1 - 2) \cdot C_1^L \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L \quad (6.55)$$

$$J_L(2) = \frac{c_L}{2} D_H(2) \cdot (F_2 - 2) \cdot C_2^L \cdot \text{grad} \mu_{2,A}^L \quad (6.56)$$

Wir betrachten nun die Wasserströme .

In der oberen Zelle fließt der Wasserstrom  $J_L(1)$  von rechts nach links, in der unteren Zelle der Wasserstrom  $J_L(2)$  in umgekehrter Richtung.

Wählen wir nun die Elektrolytlösungen (1) und (2) derart, daß

$$C_1^L \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L = - C_2^L \cdot \text{grad} \mu_{2,A}^L \quad \text{ist, und beachten}$$

$$\text{dabei, daß } D_H(1) \approx D_H(2) \approx D_H \quad (6.57) \quad \text{ist,}$$

so erhalten wir nach Addition von ( 6.55 ) und ( 6.56 ) :

$$J_L(1) + J_L(2) = \frac{c_L}{2} D_H \cdot (F_1 - F_2) \cdot C_1^L \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L \quad (6.58) .$$

Stellen wir nun eine dritte Zelle auf und füllen die linke Kammer mit der Elektrolytlösung (1) und die rechte mit der isotonen Elektrolytlösung (2), so erhalten wir in Abwesenheit eines hydrostatischen Druckgradienten :

$$J_L(1,2) = \frac{c_L}{2} D_H(1,2) \cdot (F_1 - F_2) \cdot C_1^L \cdot \text{grad} \mu_{1,A}^L \quad (6.59) .$$

Vergleichen wir nun ( 6.59 ) mit ( 6.58 ) und beachten da-

$$\text{bei, daß } D_H(1,2) \approx D_H \quad (6.60) \quad \text{ist,}$$

so stellen wir fest, daß

$$J_L(1) + J_L(2) = J_L(1,2) \quad (6.61)$$

Gl. ( 6.61 ) stellt die Superposition der Ströme dar. Sie besagt, daß der Wasserstrom eines binären isotonen Systems aus den Wasserströmen zweier monären Systemen zusammengesetzt werden kann.

Wir stellen nun folgende Tabelle auf:

Tabelle XV

| C<br>in<br>$\frac{\text{mval}}{\text{cm}^2}$ | nicht-<br>isoton<br>$J_L(1)-J_L(2)$                        | isoton<br>$J_L(1,2)$ | nicht-<br>isoton<br>$J_L(1)-J_L(3)$                        | isoton<br>$J_L(1,3)$ | nicht-<br>isoton<br>$J_L(2)-J_L(3)$                        | isoton<br>$J_L(2,3)$ |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|
|                                              | in $10^{-7} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ |                      | in $10^{-7} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ |                      | in $10^{-7} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ |                      |
| 0,05                                         | 1,10                                                       | 1,00                 | 1,34                                                       | 1,30                 | 0,24                                                       | 0,22                 |
| 0,10                                         | 2,00                                                       | 1,80                 | 2,48                                                       | 2,46                 | 0,48                                                       | 0,48                 |
| 0,20                                         | 2,80                                                       | 2,70                 | 3,52                                                       | 3,50                 | 0,72                                                       | 0,76                 |
| 0,50                                         | 6,00                                                       | 5,70                 | 7,42                                                       | 7,40                 | 1,42                                                       | 1,50                 |
| 1,00                                         | 9,00                                                       | 9,50                 | 11,32                                                      | 11,40                | 2,32                                                       | 2,40                 |

In den Spalten 2,4,6 sind die Differenzen der Osmoseströme der unären nichtisotonen Systeme, in den Spalten 3,5,7 die Osmoseströme der entsprechenden binären isotonen Systeme aufgetragen. Vergleicht man die Werte der Spalten 2 und 3 bzw. 4 und 5 bzw. 6 und 7 bei gleicher Konzentration miteinander, so erkennt man, daß sie innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen .

## 6.4 Fehlerrechnung

### 6.4.1 Die Lösungen

Bei der Bestimmung der isotonen Lösungen mußten wir den Dampfdruck der verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur messen .

Wie man den Diagrammen 1 bis 3 entnehmen kann, bewirkt eine Temperaturänderung von  $0,1^{\circ}\text{C}$  eine Dampfdruckänderung von ca.  $0,15$  Torr. Dies entspricht einem Fehler von ca.  $0,75\%$  .  
Wegen ( 5.2 ) d.h.  $a_w = P/P_0$  ergibt sich dann ein relativer Fehler für  $a_w$  :

$$\frac{\Delta a_w}{a_w} = \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta P_0}{P_0} = 2 \frac{\Delta P}{P} \approx 1,5\%$$

Durch doppelte Thermostatierung und mehrfache Wiederholung unserer Messungen konnte dieser Fehler noch weiter herabgesetzt werden. Unsere Meßwerte für  $P_0$  ( Dampfdruck des reinen Wassers ) weichen von den in der Literatur angegebenen Werten um höchstens  $0,5\%$  ab.

Hieraus ergibt sich

$$\frac{\Delta a_w}{a_w} \approx 1\%$$

und schließlich:

$$\frac{\Delta \log a_w}{\log a_w} \approx 0,5\%$$

Im Diagramm 4 wurde  $-\log a_w$  als Funktion der Konzentra-

tion aufgetragen. Im Bereich kleiner Konzentrationen steigt  $-\log a_w$  mit zunehmender Konzentration linear an. Aus der Steigung dieser Geraden erkennt man sofort, daß eine 0,5 %-ige Änderung des  $-\log a_w$  einer 2,5 %-igen Änderung der Konzentration entspricht.

#### 6.4.2 Der Wasserstrom

Der Wasserstrom wurde mittels einer 1-ml-Meßkapillare gemessen, die in Teilstrichen zu 0,01 ml geeicht war. Die Ablesegenauigkeit betrug  $\pm 0,002$  ml.

Bei einem durchschnittlichen Wert für den Wasserstrom von 0,1 ml/30 Min. erhalten wir einen relativen Fehler von ca. 2 %. Dieser Fehler vergrößert bzw. verringert sich bei kleineren bzw. größeren Wasserströmen geringfügig. In unserem Fall waren nämlich die Ströme meistens größer als 0,1 ml/30 M., sodaß wir diesen Fehler von 2 % als vertretbar annehmen können.

#### 6.4.3 Der Ionenstrom

Die Ionenströme wurden durch Bestimmung der Konzentrationsänderung der Elektrolytlösungen ermittelt.

Die flammenphotometrischen Bestimmungen der Anfangs- und Endkonzentrationen der Lösungen wurden freundlicherweise von der GSF durchgeführt.

Diese Messungen waren mit einem Fehler von 0,5 % behaftet. Der relative Fehler der Konzentrationsänderung beträgt daher das Doppelte, d.h. 1 % .

#### 6.4.4 Permeation und Reibungskoeffizient des Wassers

Für die Größe  $\bar{D}_H$  haben wir die Beziehung

$$\bar{D}_H = v_L \cdot d \cdot \frac{J_L \big|_{\Delta C=0}}{\Delta P_L^P} \quad (6.23) \quad \text{abgeleitet.}$$

Hieraus erhalten wir nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz :

$$\frac{\Delta \bar{D}_H}{\bar{D}_H} = \sqrt{\left( \frac{\Delta J_L}{J_L} \right)^2 + \left( \frac{\Delta [\Delta P_L^P]}{\Delta P_L^P} \right)^2 + \left( \frac{\Delta d}{d} \right)^2}$$

Die hydrostatische Druckdifferenz  $\Delta P_L^P$  wurde an einem U-Rohr in cm-Wassersäule gemessen. Bei einer durchschnittlichen Druckdifferenz von über 10 cm-Wassersäule und einer Ablesegenauigkeit von  $\pm 0,5$  mm erhalten wir einen relativen Fehler von ca. 1 % . Die Membrandicke  $d$  wurde mit einer Mikrometerschraube gemessen, deren Genauigkeit  $\pm 0,0002$  cm war. Damit kann man einen Fehler von ca. 5,5 % angeben.

Für die Permeation erhalten wir also

$$\frac{\Delta \bar{D}_H}{\bar{D}_H} \approx 5,3 \% .$$

Wegen der Beziehung ( 6.24 ) erhalten wir für den Reibungskoeffizienten des Wassers denselben Fehler, d.h. 5,3 % .

## 7. Diskussion

Nach der klassischen Vorstellung von Pfeffer und Van't Hoff ( Lit.23,24 ) verbindet man zunächst den Begriff der Osmose mit der streng semipermeablen Membran.

Wird nämlich das reine Lösungsmittel und die Lösung durch eine semipermeablen Membran getrennt, die nur für das Lösungsmittel durchlässig ist, so dringt immer das Lösungsmittel durch die Membran in die Lösung ein und zwar so lange, bis sich das chemische Potential auf beiden Seiten der Membran ausgeglichen hat. Die dabei auftretende Phasendruckdifferenz nennt man den osmotischen Druck. Er kann mit Hilfe eines Osmometers direkt gemessen werden.

An Membranen mit Ionenaustauschereigenschaften beobachtet man jedoch oft entweder abnorme Steighöhen, die ein Vielfaches des theoretischen Wertes erreichen können ( anomal positive Osmose ) oder aber ein Absinken unter das Ausgangsniveau ( anomal negative Osmose ) .

Diese Anomalien, die sowohl bei Elektrolyten ( Lit.8,25,26 ) als auch bei Nichtelektrolyten ( Lit.25,26 ) beobachtet wurden, weisen darauf hin, daß der Lösungsmittelfluß nicht allein durch den osmotischen Druck erzeugt wird, sondern daß zusätzliche treibende Kräfte vorhanden sein müssen.

Graham ( Lit.9 ) vermutete als treibende Kraft ein elektrisches Potential. Diese Annahme kann jedoch nicht als allgemeingültig betrachtet werden. Denn, wie wir bereits erwähnt haben, treten diese Anomalien auch bei Nichtelektrolyten auf.

Die neueren Theorien ( Lit. 2,3,27 ) zur Erklärung von Transportprozessen in Membranen wurden auf der Basis der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse entwickelt.

Bei diesen Theorien geht man von der Entropieerzeugung

$$T \cdot \Delta \dot{S} = \sum_i^N J_i \Delta \mu_i \quad ( 7.1 )$$

aus, wobei die  $J_i$  die zu den Kräften  $\Delta \mu_i$  konjugierten Ströme sind. In der Nähe des Gleichgewichts wird der lineare Ansatz

$$J_i = \sum_k^N L_{ik} \Delta \mu_k \quad ( 7.2 )$$

gemacht, wobei die  $L_{ik}$  phenomenologische Koeffizienten sind, die der Onsager-Relation  $L_{ik} = L_{ki}$  ( 7.3 ) gehorchen.

Die vollständige Beschreibung der Ströme gem. Gl. ( 7.2 ) fordert die genaue Kenntnis der phenomenologischen Koeffizienten.

Kedem und Caplan ( Lit.28 ) gehen von dem System

$$J_1 = L_{11} \Delta \mu_1 + L_{12} \Delta \mu_2 \quad ( 7.4 )$$

$$J_2 = L_{21} \Delta \mu_1 + L_{22} \Delta \mu_2$$

aus und führen den Kopplungsparameter  $q$  ein, der nur Werte  $-1 \leq q \leq 1$  annehmen kann und folgendermaßen definiert ist:

$$q = \frac{L_{12}}{\sqrt{L_{11} L_{22}}} \quad ( 7.5 )$$

Diese Theorie ist jedoch nur formal, da sie keine Aussagen über die einzelnen Koeffizienten macht. Vielmehr müßte der Koeffizient  $q/\sqrt{L_{11}L_{22}}$  experimentell bestimmt werden. Man stellt dabei fest ( Lit.5,6 ), daß er nicht konstant ist, wie es Kedem und Caplan fordern.

Staverman ( Lit.2 ) leitet aus ( 7.4 ) für den nicht isobaren Fall (  $\Delta P \neq 0$  ) folgendes Gleichungsschema ab:

$$Q = a [\Delta P - \sigma \cdot RT \cdot \Delta c_1] \quad ( 7.6 )$$

$$J_1 = w_1 RT \Delta c_1 + c_1 ( 1 - \sigma ) Q$$

Neben der hydrodynamischen Permeation  $a$  und den Permeationskoeffizienten  $w_1$  führt Staverman den Reflexionskoeffizienten  $\sigma$  der Membran ein, den er folgendermaßen definiert:

$$\sigma = \left. \frac{\Delta P}{\Delta \Pi} \right|_{Q=0} \quad ( 7.7 )$$

$\Delta \Pi$  ist die osmotische Druckdifferenz und  $\Delta P$  die außen angelegte Druckdifferenz, die zur Kompensation des Volumenflusses (  $Q = 0$  ) erforderlich ist.

Die physikalische Bedeutung des Reflexionskoeffizienten  $\sigma$  wird ersichtlich, wenn man  $\Delta P = \Delta \Pi$  bzw.  $\Delta P = 0$  setzt. Im ersten Fall wird  $\sigma = 1$ , d.h. die Membran zeigt vollkommene Filterwirkung und ein semipermeables Verhalten.

Im zweiten Fall wird beim Vorhandensein einer osmotischen Druckdifferenz (  $\Delta \Pi \neq 0$  )  $\sigma = 0$ , d.h. die Membran zeigt eine absolute Sperrwirkung sowohl für das Lösungsmittel als

auch für den gelösten Stoff.

Somit bezieht sich der Reflexionskoeffizient auf einen Spezialfall und beschreibt nur die Filterwirkung einer Membran. Dutrochet ( Lit.25 ) hat z.B. Systeme beobachtet, bei denen der Volumenfluß ohne Anlegen einer Druckdifferenz verschwand, ( Stoppunkte ) die Membran jedoch für den gelösten Stoff durchlässig blieb.

Im Fall der binären isotonen Osmose gilt immer  $\Delta\pi = 0$  , d.h.

$\sigma = \infty$  . Im Inversionspunkt ( Lit.7 ) , den man ohne Anlegen einer Druckdifferenz erreichen kann, erhält man für den Reflexionskoeffizienten den unbestimmten Ausdruck  $0/0$  , der beliebige Werte annehmen kann. Dies steht aber in Widerspruch zur Staverman's Postulierung, daß  $\sigma$  keine Werte größer als 1 annehmen darf.

Schlögl ( Lit.3 ) leitete aus der Staverman'sche Beziehung für einen beliebigwertigen binären Elektrolyten folgenden Ausdruck für den Reflexionskoeffizienten ab:

$$\sigma = 1 - \frac{z_{co}^2 C_{co} C_E D_{co} / c_E + z_E^2 C_E C_{co} D_E / c_{co}}{z_{co}^2 C_{co} D_{co} + z_E^2 C_E D_E} \quad ( 7.8 )$$

Dabei bedeuten:

$z_{co}$ ,  $z_E$  : Wertigkeit der Co- bzw. Gegenionen unter Berücksichtigung des Vorzeichnens

$C_{co}$ ,  $C_E$  : Molare Konzentration der Co- bzw. Gegenionen im Innern der Membran bezogen auf die Volumeneinheit der Poren-

Lösung ( mol/cm<sup>3</sup> )

$c_{co}$  ,  $c_g$  : Molare Konzentration der Co- bzw. Gegenionen in der Außenlösung ( mol/cm<sup>3</sup> )

$D_{co}$  ,  $D_g$  : Effektiver Diffusionskoeffizient der Co- bzw. Gegenionen in der Membran ( cm<sup>2</sup>/sec ) .

Schönborn und Wörman ( Lit.29 ) überprüften diese Theorie durch Bestimmung der  $\sigma$  - Werte eines Systems nach Gl.(7.7). Die so ermittelten  $\sigma$  - Werte versuchen sie dann auch aus Gl. ( 7.8 ) zu erhalten. Dies ist allerdings nur dann möglich wenn man für das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten in der Membran stark veränderte Werte einsetzt.

Schlögl sowie Schönborn und Wörman versuchen also, die Osmose durch Annahme stark veränderter Ionenbeweglichkeiten in der Membran zu erklären.

Es ist jedoch physikalisch plausibel anzunehmen, daß sich das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten in der Membran gegenüber dem in der freien Lösung nicht wesentlich ändert, wie es auch die Versuche von Manecke und Bonhöffer ( Lit.30 ) gezeigt haben.

Diese Theorie liefert jedoch nicht in allen Fällen eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ( Lit. 7,31 ) .

Diese Diskrepanz tritt bei der Theorie von Dickel nicht auf. Sie ist nicht nur in der Lage die bekannten osmotischen Membranphänomene quantitativ zu berechnen sondern kann darüber hinaus eine befriedigende Erklärung für folgende Phänomene geben: Inversion, scheinbarer osmotischer Druck und elektro-

osmotischer Druck ( Lit. 7,31,32,33 ) .

Bei Anwendung dieser Theorie auf künstliche Membranen erhält man für den Fall der monären nichtisotonen Osmose die Stromgleichung:

$$J_L = - \Psi(R_i, c_i) \left[ \frac{1}{2} (c_F - c_D) \cdot F \cdot \text{grad} \varphi - c_L \cdot \text{grad} \mu_L \right] \quad (7.9)$$

und für den Fall der binären isotonen Osmose die Stromgleichung:

$$J_L = - \Phi(R_i, c_i) \cdot (R_1 - R_2) \cdot (c_F - c_D) \cdot RT \cdot \frac{d \ln a_1^L}{dx} \quad (7.10)$$

( Lit. 32 ) .

Voraussetzung für die Anwendung dieser Formeln auf biologische Membranen ist daß Letztere als Anionen- oder Kationenaustauschermembranen fungieren. Nach unseren phänomenologischen Überlegungen ( Abs.4 ) ist das der Fall wenn man nicht in der Nähe des isoelektrischen Punktes arbeitet, d.h. also wenn

$$K_1 \cdot K_2 \ll [H_3O^+]^2_m \quad \text{oder} \quad K_1 \cdot K_2 \gg [H_3O^+]^2_m \quad \text{ist.}$$

Diese Formeln gelten nicht, wenn man in der Nähe des isoelektrischen Punktes arbeitet d.h., wenn

$$K_1 \cdot K_2 \approx [H_3O^+]^2_m \quad \text{ist.}$$

Dieser Fall wurde in vorliegender Arbeit realisiert und untersucht.

Da gem. ( Abs.4 ) die Sperrwirkung der Membran in der Nähe des isoelektrischen Punktes verschwindet, kann eine Superposition der Ströme stattfinden .

Dies wurde auch, innerhalb der Fehlergrenze, experimentell bestätigt. Eine Inversion trat dabei nicht auf.

Wir wollen jetzt den Fall näher betrachten, wo die biologische Membran als Anionen- oder Kationenaustauscher fungiert.

Der Fall  $K_1 \cdot K_2 \ll \left[ \text{H}_3\text{O}^+ \right]_{\text{m}}^2$  bei dem die biologische Membran gem. ( Abs.4 ) als Anionenaustauscher fungiert wurde am System

Salicylsäurelösung/Schweinsblasenmembran/Wasser

realisiert und untersucht ( Lit.8,33 ).

Bei diesem System wurde der Inversionseffekt beobachtet. Dies kann man mit Hilfe der Gl.(7.9) erklären:

Betrag und Richtung des Wasserstromes hängen vom Betrag und Vorzeichen des Ausdruckes in den eckigen Klammern. Ist darin der zweite Term größer als der Erste, so liegt der Fall der normalen Osmose vor, d.h. der Wasserstrom fließt in Richtung des chemischen Potentials des Wassers.

Sind beide Terme gleichgroß, so verschwindet der Wasserstrom ( Inversionspunkt ) .

Wird schließlich der erste Term größer als der Zweite, so liegt dann der Fall der anomalen Osmose vor, der Wasserstrom fließt gegen das chemische Potential des Wassers, d.h. von der Salicylsäurelösung zum reinen Wasser hin.

Aufgrund dieser Anomalie konnte z.B. Lanzing ( Lit.8 ) eine

gesättigte Salicylsäurelösung völlig zum Austrocknen bringen indem sie auf der anderen Seite der Schweinsblasenmembran eine verdünnte Salicylsäurelösung gebracht hatte.

Den Fall  $K_1 \cdot K_2 \gg \left[ \text{H}_3\text{O}^+ \right]_m^2$  bei dem die biologische

Membran gem. ( Abs.4 ) als Kationenaustauscher fungiert, erwähnen wir nur vollständigkeithalber. In der Praxis ist er nicht realisierbar da die Schweinsblasenmembran von den Laugen zersetzt wird.

Aufgrund ihres amphoteren Charakters haben biologische Membranen die Fähigkeit, bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen ihre Eigenschaften zu verändern.

Im Gegensatz dazu, besitzen die künstlichen Ionenaustauschermembranen diese Fähigkeit nicht.

### 8. Zusammenfassung

— Wird ein binäres isotones System in zwei monäre nichtisotone Systeme zerlegt und erhält man nach Summation der Ionen- bzw. Wasserströme der monären Systeme gleichgroße Ionen- bzw. Wasserströme wie aus dem binären isotonen System, so ist das Prinzip der Superposition der Ströme gültig.

Dieses Prinzip ist gültig in allen Systemen wo keine Zwangskräfte auftreten, insbesondere in Lösungen.

Diese Superposition der Ströme wurde auch - innerhalb der Fehlergrenze - an einer Schweinsblasenmembran unter Verwendung von Lösungen der Alkalisalze der Salicylsäure beobachtet. Es wurde theoretisch gezeigt, daß diese Superposition dann eintritt, wenn man in der Nähe des isoelektrischen Punktes der Membran arbeitet, wo Kationen und Anionen in äquivalenten Mengen auftreten.

— Sind Membranen für die Gegenionen unbeschränkt, für die Co-Ionen jedoch beschränkt, nach Maßgabe des Donnan-Gleichgewichts durchlässig, dann beobachtet man eine Sperrwirkung, die eine Superposition der Ströme verhindert.

Diese Sperrwirkung der Membran äußert sich darin, daß bei der binären isotonen Osmose, wo unter Bewahrung der Elektroneutralität zwei äquivalente Gegenionenströme einander entgegenfließen, viel größere Ströme auftreten werden, als dies bei monären Systemen der Fall ist, wo zur Bewahrung der

Elektroneutralität die Anwesenheit der Co-Ionen erforderlich ist. Dadurch wird das Prinzip der Superposition der Ströme ungültig.

Es wurde gezeigt, daß diese Sperrwirkung auch an einer biologischen Membran, also der Schweinsblase, eintritt, wenn man in genügender Entfernung vom isoelektrischen Punkt arbeitet. Das ist der Fall, wenn man Salicylsäure anstelle deren Alkalisalze verwendet. Die Membran nimmt dann die Eigenschaft eines Anionenaustauschers an.

—— Mit der Sperrwirkung einer Membran verbunden ist der Inversionseffekt, der bei der isotonen Osmose an Kationenaustauschern beobachtet wurde, nicht aber an der Schweinsblasenmembran unter Verwendung der Alkalisalze der Salicylsäure. Er tritt jedoch an letzteren Membranen auf, wenn man im sauren Bereich ( mit Salicylsäure ) arbeitet.

Im sauren Medium verhält sich nämlich die Schweinsblase *wie* ein Anionenaustauscher, der Sperrwirkung für die Kationen zeigt.

# 9. Literaturverzeichnis

1. Onsager L.: Phys.Rev. 37(1931)405, 38(1932)2265
2. Stavermann A.J.: Rec.Trav.chim.Pays-Bas 70(1951)344
3. Schlögl R.: Stofftransport durch Membranen,  
Steinkopf-Verlag, Darmstadt 1964
4. Gyarmati I.: Non equilibrium Thermodynamics,  
Spriger-Verlag, Berlin 1970
5. Franke W.: Diss. Uni. München 1971
6. Bälz U.: " " " 1972
7. Hönig H.: " " " 1973
8. Lanzing J.G.: Diss. Uni. Leiden 1933
9. Graham T.H.: Phil.Trans.Roy.Sec.(London),  
Ser. A 114(1848) 178
10. Dickel G.: Zeit.Phys.-Chem.NF 80(1972) 190,173  
87(1973) 260-275
11. Backhaus G.: Diss. Uni. München 1974
12. Baule H.: Mathem.,Bd.5 Variationsrechnung,  
Hirzel-Verlag, Leipzig 1967
13. Schmid G.: Z.Elektrochem.,Ber.Bunsenges. phys.Chem.  
56(1952)181, 71(1966)773
14. Castleden J.A.: repr.Journ.of Pharm.Sc.Vol.58,No2 Febr.1969
15. Chapman u.Mit.: Chem.Phys.Lipids 1.,445(1967)
16. Van Deenen : Naturwiss.59,485-491(1972) Spr.-Verl.1972
17. Träuble : " 58,277-284(1971) " " 1971
18. Helmholtz Wiedemann, Anm.7 333 1879
19. Schmoluchowski: Handbuch der Elektr. und d.Magn.(Grätz)BdII  
336(19 1)

20. Oel H.J.: Z.phys.Chem.NF 5(1955) 32
21. Fiederer D: Diss. Uni. München 1971
22. Papamattheou A. : Dipl.-Arbeit, Uni. Mü. 1969
23. Pfeffer W.: Osmotische Untersuchungen ( Leipzig 1877 )
24. Van't Hoff: Z. phys. Chem. 1 (1887) 481
25. Dutrochet M.: Ann. de Chim. et de Physique (1835) 337
26. Elias : Z. phys. Chem. 28 ( 1961 ) 301
27. Katchalski/Curran: Nonequilibrium Thermodynamics in Bio-  
physics ( Harvard Univ.Press ) 1975
28. Kedem + Caplan: Trans. Farad. Soc. 61 1897 ( 1965 )
29. Schönborn+ Wörman : Ber. d. Bunsenges. 71 (1967) 843
30. Manecke + Bonhöffer: Z. Elektrochem. 55 (1951) 475
31. Pitéssa : Diss. Uni. Mü. 1977
32. Dickel + Backhaus: Z. phys. Chem. N.F. 104 ( 1977 ) 333
33. Dickel + Kretner : Z. phys. Chem. NF. 105 (1977) 221
34. Kortüm G. : Elektrochemie. Verlag Chemie. Weinheim 1957
35. Conway B.E. : Electrochemical Data, Amsterdam 1952
36. B.N.Laskorin, N.M. Smirnowa, M.N. Gantman: Ionenaustau-  
schermembranen und ihre Anwendung. Akademie-Verlag,  
Berlin, 1966.
37. W. Laskowski, W. Pohlitz: Biophysik Band I,II  
G. Thieme Verlag Stuttgart 1974
38. Karlson: Lehrb. der Biochemie. G. Thieme Verlag  
Stuttgart 1974

### Lebenslauf

Am 15.8.1939 wurde ich als Sohn des Tabakarbeiters Antonios Papamattheou und seiner Enefrau Helena, geb. Kassara, in Mesoropi/Kawala/Griechenland geboren.

Von 1945 bis 1951 besuchte ich in Kawala die Volksschule und von 1951 bis 1957 das dortige Knaben-Gymnasium.

Nach der Abschlußprüfung im Jahre 1957 arbeitete ich noch ca. ein Jahr in Griechenland und wanderte 1959 in die BRD aus.

Im WS 59/60 begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität München, das aus eigener Tasche finanziert wurde.

Im SS 1969 legte ich die Diplomhauptprüfung ab. Anschließend begann ich mit der vorliegenden Arbeit bei Herrn Prof. Dr. G. Dickel am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München.

Aus familiären Gründen und wegen meines Militär-Dienstes mußte diese Arbeit für größere Zeiträume unterbrochen werden. Seit Mai 1970 bin ich verheiratet.



